

北京工业大学

硕士学位论文

北京地区水环境中有机氯农药的研究

姓名：柳丽丽

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：任仁;王子健

2003. 5. 1

摘 要

本论文采用固相萃取前处理技术和气相色谱（电子捕获检测器）方法分析研究了北京地区重点污染点源（包括工业废水和生活污水）和地表水中有机氯农药的污染残留情况。论文调查分析了化工废水、冶金废水、医院及其洗涤中心废水、印钞废水和城市污水等五类重点污染点源中的有机氯农药残留，以及永定河、妫水河、潮白河、温榆河、密云水库、京密引水渠、沟河、小中河、大石河、拒马河、小清河、凤河等共 12 个河流水系的地表水中的有机氯农药残留。

针对化工废水、冶金废水、医院及其洗涤中心废水、印钞废水和城市污水五类典型的企事业单位废水的研究结果表明：北京市工业废水和生活污水中检测到的有机氯农药包括： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I，它们的检出率分别为 63.2%、60.5%、92.1%、15.8%、47.4% 和 5.26%，检出浓度在 0.38~69.6ng/L 之间。各种有机氯农药的浓度占总检出浓度的百分比由大到小分别为： β -六六六（45.1%）> γ -六六六（23.4%）> 4,4'-滴滴涕（19.7%）> α -六六六（8.37%）> δ -六六六（1.82%）> 硫丹 I（1.58%），可见，工业废水和生活污水中的主要有机氯农药污染残留为 β -六六六、 γ -六六六和 4,4'-滴滴涕。

对污水处理厂的进水（即初沉出水）和出水（即二沉出水）分别进行研究，发现除了方庄污水处理厂的出水中六六六浓度比进水中略有升高外，清河、高碑店和北小河三个污水处理厂的出水中的六六六浓度均比进水中浓度有明显的降低，这说明污水处理厂通过空气曝气活性污泥法，利用微生物的新陈代谢，能够使污水中的六六六类有机氯农药得到有效去除。

地表水样品共采集了北京周边永定河、妫水河、潮白河、温榆河、密云水库、京密引水渠、沟河、小中河、大石河、拒马河、小清河、凤河等 12 个河流

水系的共 32 个水样。结果表明，地表水样品中检测到的有机氯农药残留包括： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I，它们的检出率分别为 75%、81.2%、90.6%、34.4%、37.5%和 9.38%，检出浓度在 0.31~77.9ng/L 之间。地表水样品中检测到的六六六（HCHs= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH）的总浓度为 0.54~25.4ng/L，平均值为 7.41ng/L，占有机氯农药总含量的 47.3%，滴滴涕的浓度为 2.85~77.9ng/L，平均值为 20.24ng/L，占总含量的 51.6%。

地表水样品中检测到的六六六各异构体组分含量特征为： β -六六六 > γ -六六六 > α -六六六 > δ -六六六。这是由于 β -六六六的对称性强，化学性质和物理性质较其他异构体稳定，是环境中最稳定和最难降解的六六六异构体，其他异构体在环境中会转型为 β -六六六以达最稳定状态。

地表水样品中检测到的六六六残留的 α/γ 值在 0.16~3.51 之间，且多数样点的比值小于 1，说明样品中的六六六主要来源于以往所使用有机氯农药的残留，并且没有新的污染输入来源。地表水样品中仅检出了滴滴涕母体化合物，而没有检出降解产物滴滴伊和滴滴滴，由此可以推断有新的滴滴涕污染排放源。

关键词 环境激素；有机氯农药；固相萃取；水体

Abstract

This paper investigates the residual levels of OCPs in water from the industrial and urban sewage and several rivers in Beijing by using solid phase extraction(SPE) and gas-chromatography/electron-capture detection (GC/ECD). This paper analyzed the residual levels of OCPs in water not only from five kinds of important contaminative sewage such as chemical industrial sewage, washing sewage, urban sewage and so on, but also from twelve rivers which concluded Yongdinghe River, Chaobaihe River, Miyun Reservoir and so on.

The result indicated that there were α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDT and Endosulfan I which were detected in the industrial and urban sewage water. Their frequency of check-up were respectively 63.2%、60.5%、92.1%、15.8%、47.4% and 5.26%, the concentration of them were 0.38~69.6ng/L. The order of their concentration percentage were: β -HCH (45.1%) > γ -HCH (23.4%) > p,p'-DDT (19.7%) > α -HCH (8.37%) > δ -HCH (1.82%) > Endosulfan I (1.58%). It is obviously that the primary residual OCPs were β -HCH、 γ -HCH and p,p'-DDT.

It was found that the concentration of outflow water were reduced greatly than the enter water in the sewage plant. This showed than the sewage plant can effectively wipe off the OCPs by the metabolism function of animalcule.

There were α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDT and Endosulfan I which were also detected in the surface water. Their frequency of check-up were respectively 75%、81.2%、90.6%、34.4%、37.5% and 9.38%, the concentration of them were 0.31~77.9ng/L. The total concentration of HCHs was 0.54~25.4ng/L and the average value was 7.41ng/L, which occupied 47.3% of OCPs. The concentration

of the p,p'-DDT was 2.85~77.9ng/L and its average value was 20.24ng/L which occupied 51.6% of OCPs.

The content order of isomers of HCH was: β -HCH > γ -HCH > α -HCH > δ -HCH. It was because that β -HCH was very steady and not easy to decomposed and other isomers would transit into β -HCH.

The values of α/γ in surface water were in the range of 0.16~3.51 and most of them were less than 1. It indicated that the detected OCPs were most rooted in the remains of what used before and there were no new contamination origin. It could be concluded that there were new contamination origin of DDT somewhere because of there were no DDE and DDD but only matrix compound of DDT were detected in surface water.

Key words environmental hormone ; organochlorine pesticide ; solid phase extraction; water

第1章 绪论

1.1 课题来源

北京市自然科学基金重大项目——“北京地区环境激素污染状况与防治对策研究”

该课题分为三个子课题。其中，北京大学负责第一子课题——北京地区土壤和沉积物的二恶英类物质的污染现状研究，北京工业大学和中科院生态环境研究中心共同负责第二子课题——北京地区环境激素重点污染源（工业废水和生活污水）调查研究，中国农业大学负责第三子课题——北京地区地表水环境激素污染状况与防治对策研究。本论文重点讨论第二和第三子课题中（即工业废水、生活污水和地表水中）有机氯农药及其代谢物的研究结果。

1.2 课题研究背景

1.2.1 环境激素

1.2.1.1 概念

“环境激素”，英语称为“endocrine disrupting chemical (ECD)”或“endocrine disrupter”，直译为“内分泌干扰物”^[1]。美国白宫科学委员会的定义如下：“由于介入生体内的激素合成、分泌、体内输送、结合、作用或分解，而影响生体正常性的维持，影响生殖、发育或行动的外来物质”。1998年3月，联合国协同化学品安全国际规划署（IPCS）和经济合作与开发组织（OECD）的专家委员会把“环境内分泌干扰物”定义为：“改变健康生物及其子孙或者群体的内分泌功能，对它们的健康产生不良影响的外源性物质或混合物”。

1.2.1.2 分类及清单

环境激素根据其干扰内分泌功能来划分,可以分为雌激素干扰物、雄激素干扰物、甲状腺素干扰物、生长激素干扰物等^[2];根据其来源分为人工合成激素、植物性激素、真菌性激素等^[3];根据其化学结构分为多氯联苯类、有机氯农药类、邻苯二甲酸酯类、氯代烃类、烷基酚类、硝基苯类、有机锡类等。

环境激素的名单随着各国的研究深入和时代发展而日益丰富和完善。美国环境保护局(EPA)在1996年列出60种内分泌干扰物^[4],同年美国疾病防治中心(CDC)列出48种,Colborn在《Our Stolen Future》中列出50种,1997年,世界野生动物基金会(WWF)把上述50种扩大为68种,同年日本环境厅在《关于外因性扰乱内分泌化学物质问题的研究班中间报告》中列出65种。目前大多数文献都以WWF的研究结果为基础,表1-1中列出了WWF提出的环境内分泌干扰物的分类、英文名称和中文译名以及美国化学文摘社(CAS)的化学品编号。

1.2.1.3 特性及危害

环境激素结构稳定,自然条件下不易降解。研究表明,环境激素的半衰期在水中大于2个月,在土壤和沉积物中大于6个月,在人体和动物体内则从1年到10年。因此,即使是10年前使用过的环境激素类物质,在许多地方依然能够发现残留物。

环境激素不易溶于水,具有较好的脂溶性,因而可以通过食物链在生物体内蓄积,进而富集并影响高营养等级的生物。比如在水生生物链中,滴滴涕在水体中的浓度约为3ng/L,而在食鱼鸟类的体内浓度则高达25mg/L(1mg/L=10⁶ng/L),通过食物链,滴滴涕的浓度被放大了百万倍以上。又如在北极生态系统中,海豹、北极熊和因纽特人等哺乳动物母体体内滴滴涕浓度为水体中浓度的千万倍以上。

表 1-1 世界野生动物基金会 (WWF) 提出的环境内分泌干扰物分类表

类别	环境内分泌干扰物		CAS 编号
	英文名称	中文译名	
工业 有机 化合 物	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	50-32-8
	Benzophenone	二苯酮	119-61-9
	Bisphenol-A	双酚 A (2, 2-双酚基丙烷)	80-05-7
	n-Butyl benzene	正丁苯	104-51-8
	Butyl benzyl phthalate (BBP)	酞酸丁苄酯 (邻苯二甲酸丁苄酯)	85-68-7
	2,4-Dichlorophenol	2, 4-二氯苯酚	120-83-2
	Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	酞酸二环己酯 (邻苯二甲酸二环己酯)	84-61-7
	Diethyl phthalate (DEP)	酞酸二乙酯 (邻苯二甲酸二乙酯)	84-66-2
	Diethylhexyl adipate (DEHA)	己二酸二 (2-乙基己基) 酯	103-23-1
	Diethylhexyl phthalate (DEHP)	酞酸二 (2-乙基己基) 酯 (邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯)	117-81-7
	Dihexyl phthalate (DHP)	酞酸二己酯 (邻苯二甲酸二己酯)	84-75-3
	Di-n-butyl phthalate (DBP)	酞酸二正丁酯 (邻苯二甲酸二正丁酯)	84-74-2
	Di-n-pentyl phthalate (DPP)	酞酸二正戊酯 (邻苯二甲酸二正戊酯)	131-18-0
	Dipropyl phthalate (DPrP)	酞酸二丙酯 (邻苯二甲酸二丙酯)	131-16-8
	Octachlorostyrene	八氯苯乙烯	29082-74-4
	p-Nitrotoluene	对硝基甲苯	99-99-0
	PCBs	多氯联苯类	1336-36-3
	Pentachlorophenol (PCP)	五氯苯酚	87-86-5
	Tributyltin oxide	三丁基氧化锡	56-35-9
	2,3,7,8-TCDD [#]	2, 3, 7, 8-四氯二恶英	1746-01-6
杀 真 菌 剂	Benomyl	苯菌灵 (苯来特)	17804-35-2
	Hexachlorobenzene	六氯 (代) 苯	118-74-1
	Mancozeb	代森锰锌	8018-01-7
	Maneb	代森锰	12427-38-2
	Metiram	代森联	9006-42-2
	Zineb	代森锌	12122-67-7
Ziram	福美锌 (锌来特、什来特)	137-30-4	

表 1-1 世界野生动物基金会 (WWF) 提出的环境内分泌干扰物分类表 (续 1)

类别	环境内分泌干扰物		CAS 编号
	英文名称	中文译名	
除草剂	Alachlor	甲草胺 (杂草索、澳特拉索)	15972-60-8
	Amitrole	杀草强 (氨三唑)	61-82-5
	Atrazine	阿特拉津 (莠去津)	1912-24-9
	2,4-D	2, 4-滴 (2, 4-二氯苯氧乙酸)	94-75-7
	Metribuzin	嗪草酮 (赛克津、赛克嗪)	21087-64-9
	Nitrofen(NIP)	除草醚	1836-75-5
	2,4,5-T	2, 4, 5-涕 (2, 4, 5-三氯苯氧乙酸)	93-76-5
	Trifluralin	氟乐灵 (茄科宁)	1582-09-8
杀虫剂	β -BHC	β -六氯化苯 (β -六六六)	319-85-7
	Carbaryl	西维因 (胺甲萘)	63-25-2
	Chlordane	氯丹 (八氯)	57-74-9
	Cypermethrin	氰氟菊酯 (灭百可、安绿宝、兴棉宝)	52315-07-8
	Dicofol	三氯杀螨醇 (开乐散、螨净)	115-32-2
	Dieldrin	狄氏剂	60-57-1
	Endosulfan	硫丹	115-29-7
	Esfenvalerate	高氰戊菊酯	66230-04-4
	Fenvalerate	氰戊菊酯 (速灭杀丁、戊酸氰醚酯)	51630-58-1
	Heptachlor	七氯 (七氯化茛)	76-44-8
	Heptachlor epoxide	七氯环氧化物 (环氧七氯)	1024-57-3
	Kepone	开蓬	143-50-0
	Lindane(γ -BHC)	林丹 (γ -六六六)	58-89-9
	Malathion	马拉硫磷 (马拉松、马拉赛昂)	121-75-5
	Methomyl	灭多虫 (灭多威)	16752-77-5
	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	72-43-5
Mires	灭蚁灵	2385-85-5	
Oxychlordane	八氯氧化物	27304-13-8	
p,p'-DDD	对, 对' -滴滴涕	72-5-8	
p,p'-DDE	对, 对' -滴滴伊	72-55-9	

表 1-1 世界野生动物基金会 (WWF) 提出的环境内分泌干扰物分类表 (续 2)

类别	环境内分泌干扰物		CAS 编号
	英文名称	中文译名	
杀虫剂	p,p'-DDT	对, 对' -滴滴涕	50-29-3
	Parathion(ethyl)	乙基对硫磷 (一六零五)	56-38-2
	Permethrin	苄氧菊酯	52645-53-1
	Pyrethroids(synthetic)	拟除虫菊酯类	NA
	Toxaphene	毒杀酚 (氯化萘)	8001-35-2
	trans-Nonachlor	反式九氯 (超九氯)	39765-80-5
	Vinclozolin	乙烯菌核利	50471-44-8
杀线虫剂	1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	1,2-二溴-3-氯丙烷	96-12-8
	Aldicarb	涕灭威 (丁醛肪威)	116-06-3
金属	Cadmium	镉	7440-43-9
	Lead	铅	7439-92-1
	Mercury	汞	7439-97-6

该化合物没有商业用途, 是其他化学品的降解产物或杂质。

环境激素类物质具有半挥发性, 能够从水体或土壤中以蒸汽形式进入大气环境或被大气颗粒物吸附, 通过大气环流远距离迁移。在较冷的地方或者受到海拔高度影响时会重新沉降到地球上。而后在温度升高时, 它们会再次挥发进入大气, 进行迁移。这就是所谓的“全球蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”。这种过程可以不断发生, 使得环境激素可以沉降到地球偏远的极地地区, 导致全球范围的污染传播。如今在地球两极以及珠穆朗玛峰都已监测到环境激素。

环境激素类物质都有不同程度类似激素的作用, 会扰乱生物体自身激素的正常作用, 导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱。20世纪70年代, 环境激素对生物的危害, 特别是对生物雄性生殖系统的危害开始有所报道。最早发现一些鱼类的生殖器官始终不能发育成熟, 雌雄同体

率增多、雄性退化、种群退化，处于濒危灭绝状况；20世纪80年代，美国佛罗里达州发现鳄鱼的孵化率从90%降低到80%，幸存的鳄鱼阴茎短小，生殖能力低下，相当数量的鳄鱼生殖器官异常，雄雌鳄鱼无明显区别；作为美国国鸟的白头鹰发生雄性退化，雌雄无法区分；非洲雄豹、雄狮早已是雄风不在；1997年，日本学者对东京附近多摩川的鲤鱼进行调查，发现雄鲤鱼睾丸异常：睾丸萎缩，颜色发黑，睾丸和卵巢长在一起；1999年4月，日本建设省公布一项调查结果，日本的7条河流中的雄鲤鱼有四分之一雌性化。

环境激素对人类也构成了巨大威胁。丹麦国立大学附属医院的内分泌学家斯卡尔贝克研究小组，分析了61份1938~1990年间涉及14947名有生育能力的成年男性精液数量的研究报告，结果发现，精子数量由1940年的1.13亿（个）/ml，下降为1990年的6600万（个）/ml；芬兰学者发现，1981~1997年间因意外事故死亡的男性睾丸组织中正常成熟精子数由56.4%减少到26.9%，畸形精子所占比例增加；美国学者也指出，欧、美男性精子的平均数目每年分别以3.1%和1.5%的速度递减；据我国国家计划生育委员会报告，1981~1996年间我国男性精液量由3.31ml降至2.97ml，精子活动率由75.11%降至67.27%，精液量与精液质量下降速度明显加快。1998年底，我国医疗部门的统计数字表明，我国目前每8对夫妻中就有一对不育，这个比例比20年前上升了3%。女性的问题在于患乳腺癌、子宫癌等生殖器官恶性肿瘤的人数迅速增加。现在全球每年有120万名妇女被确诊为乳腺癌，50万名妇女死于乳腺癌，发病率以每年5%~20%的速度上升。我国乳腺癌发病率最高的城市依次为：上海、北京、天津^[5]。

1.2.2 有机氯农药

1.2.2.1 概念

有机氯农药是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素，主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早、应用最广的杀虫剂六六六、滴滴涕和六氯苯，以及六六六的高丙体制品林

丹、滴滴涕的类似物甲氧滴滴涕、乙滴滴涕，也包括从滴滴涕结构衍生而来、生产吨位小、品种繁多的杀螨剂，如三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀螨酯等。另外还包括一些杀菌剂，如五氯硝基苯、百菌清、稻丰宁等。以环戊二烯为原料的有机氯农药包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、碳氯特灵等。此外以松节油为原料的茨烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。

1.2.2.2 特性及使用情况

有机氯农药结构稳定，难氧化、难分解、毒性大，易溶于有机溶剂，尤其是脂肪组织中，并且可以通过大气和水的输送而影响到区域和全球的环境，因此，它是高效、高毒和高残留农药，极易在环境中积累，并可通过食物链富集，造成人体内分泌系统紊乱，生殖和免疫系统受到破坏，并诱发癌症和神经性疾病。

在土壤中滴滴涕可残留 10 年，六六六可残留 5 至 6 年，狄氏剂可残留 8 年，滴滴涕可被大气环境和水径流带至地球的每个角落。全世界生产了约 150 万吨滴滴涕，其中有 100 万吨左右仍残留在海水中，我国土壤中积累的滴滴涕总含量约为 8 万吨。积累在土壤中的有机氯农药渗透流入地下，地下水源也受到严重污染。到 20 世纪 80 年代末沈阳市地下水中有有机氯农药的平均检出率为 77.1%，平均浓度为 $300 \mu\text{g/L}$ ，是英国的 11 倍，西德的 2.2 倍，美国的 11 倍。类似情况在全国各大中城市都很普遍^[6]。

我国自 20 世纪 40 年代开始使用有机氯农药，由于它们防治面广，药效比当时的其他农药好，还由于它们的急性毒性低，而且残留毒性尚未被发现，因而被广泛用于防治作物、森林和牲畜的虫害。20 世纪 60 年代到 80 年代初，有机氯农药的生产和使用量一直占我国农药总产量的一半以上。1970 年我国共使用六六六、滴滴涕、毒杀芬等有机氯杀虫剂 19.17×10^4 吨，占农药总产量的 80.1%，在 20 世纪 70 年代达到高峰，其后在 1983 年停止了有机氯农药六六六、

滴滴涕的生产。表 1-2 中列出了我国历史上六六六和滴滴涕的使用量。

表 1-2 我国有机氯农药使用情况 (吨)

年份	六六六 (HCHs)	滴滴涕 (DDTs)	杀虫剂总产量
1950	—	—	213
1960	68310	8100	81415
1970	171672	18992	227314
1980	241613	16428	348847
1990	—	—	163586

就农药的生产和使用而言,目前我国仅次于美国,是第二大农药生产和使用国,1997年我国农药的总产量达到了41万吨。在施用量上,美国每亩农田农药施用量为187.17克,中国为90.48克,到2000年中国的施用量达到了200~300克。表1-3为几种主要的有机氯农药在全球的使用量。

表 1-3 几种主要有机氯农药在全球的使用量

名称	时间	全球使用量(百万吨)
滴滴涕	1950~1992	2.6
毒杀芬	1970~1992	1.33
林丹	1950~1992	0.72
工业六六六	1950~1992	10.0
氯丹	1945~1988	0.078
艾氏剂	1950~1992	0.50
狄氏剂	1950~1992	0.034
硫丹	1956~1992	0.056

1.2.2.3 危害及污染现状

农药的广泛使用给人类带来了巨大的收益,但同时对环境 and 人体健康产生的危害也被人们所认识。有机氯杀虫剂对人体健康的危害主要表现在:

- 慢性毒作用。主要表现为食欲不振、上腹部和肋下疼痛、头晕、头痛、乏力、失眠、噩梦等。接触高毒性的氯丹和七氯等,会出现肝脏肿大,肝功能异常等症候;

- 对酶类的影响。许多有机氯杀虫剂可以诱导肝细胞微粒体氧化酶类，从而改变体内某些生化过程。此外对其他一些酶类也有一定影响；
- 对内分泌系统的影响。有机氯杀虫剂具有雌性激素的作用，可以干扰人体内分泌系统的功能；
- 对免疫功能的影响。有机氯杀虫剂对机体的免疫功能有一定影响；
- 对生殖机能的影响。有机氯杀虫剂对鸟类生殖机能的影响主要表现在使鸟类产蛋数目减少，蛋壳变薄和胚胎不易发育，明显影响鸟类的繁殖。此外，有机氯杀虫剂对哺乳动物的生殖能力也有一定影响；
- 致畸作用、致突变作用和致癌作用。

研究表明，有机氯类农药脂溶性大，易在肝、肾、心脏等脂肪组织中蓄积，蓄积的残留农药可通过母乳排出，或转入卵蛋等组织，影响子代。1998~1999年采集柬埔寨、印度、日本和菲律宾的人乳样品以及日本两家顶尖食品公司的牛奶奶粉样品进行六六六、六氯苯、氯丹、滴滴涕和多氯联苯的检测，结果表明，柬埔寨人乳中滴滴涕含量相当高，印度人乳中六六六含量最高，菲律宾人乳中有机氯农药残留量高于奶粉，日本的奶粉中有多氯联苯检出^[7]。我国产妇乳汁中的滴滴涕、六六六的蓄积水平很高，是世界母乳中有机氯含量最高的国家之一。我国有95%的婴儿从母乳中摄入这类超过标准值的有毒物质。在我国，人乳、脂肪组织、胎盘组织中滴滴涕的平均浓度分别为0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、11.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；六六六的平均浓度分别为0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、13.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。北京市疾病预防控制中心于1982~1998年对北京市母乳中的有机氯农药（滴滴涕、六六六）含量进行检测并对婴儿自母乳中有机氯农药摄入量进行估算分析。结果表明，北京市自1983年停用滴滴涕、六六六农药以来，母乳中有机氯农药含量呈明显下降趋势，1998年城区婴儿每日自母乳中摄入的滴滴涕、六六六平均含量已低于联合国粮农组织和世界卫生组织1989年公布的婴儿最高可摄入量^[8]。

1.3 课题的研究目的与意义

改革开放二十多年来，中国取得了举世瞩目的成就，国民经济总体实力大幅提升，人民文化生活水平和质量有了很大程度的提高，但与此同时一个带有世界共性的发展难题也摆在了全体中国人的面前：人口过剩，资源短缺，环境恶化。我国幅员辽阔，人口基数过大，城市化进程加快，乡镇企业飞速发展，工业废水和生活污水较低的有效处理率，使得中国面临着越来越严重的环境污染问题。由于大量使用农药和排放大量未经处理的工业废水，我国大多数地区的地下水、饮用水、水产品、谷类作物、蔬菜及动物食品都受到不同程度的污染。病虫害抗药性增强，病虫害的天敌生物种群数量的减少，促使我国农业生产越来越多地依赖化学农药。由于农药的大量使用，农产品受污染事故经常发生，农药残留量超标严重。如何有效地对环境污染的范围和程度加以控制，保护环境和有效地利用有限的水资源，是我们环境工作者的光荣使命。

包括有机氯农药在内的环境激素问题已经成为国际上环境科学领域关注的热点课题。发达国家以浩大的声势，巨大的投入研究环境激素的种类、污染途径、主要污染源、生态危害、污染治理和防治对策。然而在拥有世界最多人口的我国，这项研究却刚刚起步。北京作为我国的首都，将要主办举世瞩目的2008年奥运会。治理好北京的环境是中央的重托、全国人民的期盼。

虽然我国大规模地生产和使用有机氯农药是在20多年以前，但是有机氯农药属于持久性有机污染物，具有不易降解，存留时间长的特性，因此虽然多年未使用，但是目前在环境、农作物、水果、茶叶、动物体和人体组织中仍然普遍存在着有机氯农药的残留污染。而且，由于在某些特殊用途上暂时还没有经济有效的替代技术和替代产品，我国目前还在生产和使用少数有机氯类农药，包括滴滴涕、六氯苯、氯丹和灭蚁灵等。其中，滴滴涕主要用于卫生病媒控制和作为中间体生产三氯杀螨醇；六氯苯用作中间体生产五氯酚钠；氯丹和灭蚁灵用于白蚁预防和控制。近年来，为了保护人类健康和环境，我国采取了很多

措施，发布了一系列政策法规，禁止或限制有机氯农药的生产和使用。

本课题第一次在北京市范围内调查分析典型污染点源（即工业废水和生活污水）以及北京地区几大河流水系中的有机氯农药残留污染情况，并且从环境激素的角度考察有机氯农药的残留危害。研究中运用现代痕量分析方法，特别是固相萃取前处理技术和气相色谱分析方法，对所采集的废水、污水和地表水样品中的有机氯农药及其代谢物进行了分析测定，弥补了以往水体监测分析数据的不足，为确定合理的治理对策，控制污染物的来源，提供了科学的实验数据，也为今后更有效的治理好北京的环境指明了方向，为北京市的环境保护事业和人民的健康安全做出了应有的贡献。

第 2 章 国内外研究结果综述

2.1 环境激素的研究现状

环境激素的污染问题已经得到许多国家政府和有关国际组织的高度重视。环境激素是继臭氧层破坏、全球变暖之后，又一大环境问题。近年来许多国家的政府部门、研究机构，都在积极采取行动，如美国要求筛选具有雌激素活性或能阻碍雌激素活性的化学物质^[9]；英国环境署也将对环境激素类物质的生产和排放加以控制，且确认此类研究为优先领域^[10]；1991年以来，英、美、日等国均召开了有关环境激素的科学研讨会；1997年世界野生动物基金会（WWF）召开会议，启动了庞大的“蓝带专家”（blue ribbon）环境激素的研究计划；日本环境厅于1998年公布了环境激素战略规划公告，并于1998年夏季在全国范围内对内分泌干扰物的污染状况进行了一次紧急调查，其中包括对22种内分泌干扰物在公共水域及地下水中分布调查；1998年欧洲环境毒理和化学学会年会，将环境激素作为大会的重要主题；1999年在布鲁塞尔召开第八届毒物生态环境委员会全体会议，会议的主题讨论了环境激素对野生动物和人类的影响，并推出了野生生物生态毒理学测试方法^[11]；2001年3月21日美国疾病控制中心（CDC）发布一份报告，题为“人体暴露于环境化学物质的国家报告”，该报告记述了对美国小范围人群尿中环境化学物质的调查^[12]。

2001年5月22~23日，联合国环境署在瑞典首都斯德哥尔摩组织召开了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的外交全权代表会议，包括中国在内的127个国家和地区的环境部长和高级官员通过并签署了《斯德哥尔摩公约》，决定在世界各地禁止使用或限制使用12种持久性有机污染物，其中就有8种属于环境激素^[13]。这12种持久性有机污染物包括滴滴涕、氯丹、灭蚁灵、六氯苯、毒杀芬、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、多氯联苯、多氯二苯并二恶英（PCDDs）

及多氯二苯并呋喃（PCDFs）。其中前 9 种主要作为杀虫剂，多氯联苯为工业化学品，最后两种为生产和生活中无意生产的副产品。

欧美于 20 世纪 90 年代开始系统研究环境激素，为此成立了专门的工作机构负责环境激素研究的规划与协调工作；英国的 BBC 和日本的 NHK 电视台都作过关于“环境激素”的专题节目，以引起公众的重视；联合国协同化学品安全国际规划署（IPCS）和联合国经济合作与开发组织（OECD）的专家委员会联合成立了环境激素专家委员会；至 2002 年 2 月，美国国家环保局（USEPA）网站上登记的与环境激素相关的研究项目约 770 项；近年来，欧洲制定了九个课题对环境激素作了全面系统的研究^[14]，为防止环境激素对人类的危害提供了科学的依据。

我国对环境激素的研究也很重视。从 2003 年国家自然科学基金指南上可以看出，国家鼓励研究持久性有机物痕量内分泌干扰化合物的环境行为与生态效应，开展痕量污染物的环境分析化学及环境污染过程分析新原理、新技术研究。近年来，我国十分重视同国际组织间的合作，并得到了意大利、加拿大等双边政府和世界银行、联合国环境规划署等多边组织的大力支持，充分调动相关企业和全社会的积极参与，采取切实措施，制定污染防治战略，加强宣传，提高民众意识，促进公众的广泛参与。

2.2 有机氯农药的研究进展

有机氯农药是环境激素领域研究的热门问题，下面着重介绍有机氯农药的前处理技术和分析方法的研究进展。

2.2.1 前处理技术

目前我国常用的前处理方法有索氏提取、树脂吸附、液液萃取等，表 2-1 中列出了几种经典前处理方法的原理和适用范围。但由于这些方法受到诸多限

制：水样体积受限、浓缩倍数不够、步骤繁琐、灵敏度和准确度较低。近年来发展起来一些新的技术，诸如固相萃取、微波溶出、液膜分离、吹扫捕集、超临界流体萃取、免疫亲和色谱柱等方法，不仅弥补了传统方法的不足，而且具有高效、简便、快速、安全、重复性好、便于自动化等优点。近年来，国内外有关有机氯农药的研究中，使用最多的是固相萃取技术，另外，超临界流体萃取^[15,16]、吹扫捕集^[17,18]等方法也有应用。本课题中采用的是固相萃取前处理技术。

表 2-1 几种经典前处理方法的原理及适用范围

方 法	原 理	适 用 范 围
分步吸附	吸附能力的强弱	气体、液体及可溶的固体
离心	分子量或密度的不同	不同相态或分子量相差较大的物质
透析	渗透压的不同	分子与离子或渗透压不同的物质
蒸馏	沸点或蒸汽压不同	各种液体
过滤	颗粒或分子大小差别	液—固分离
液—液萃取	物质在两种液体中分配系数不同	各种在两个液相中溶解度差别很大的物质
冷冻干燥	蒸汽压不同	在常温下易失去生物活性的物质
柱层析	与固定相作用力的不同	气体、液体及可溶解的物质
沉淀	物质在不同溶剂中溶度积不同	各种不同溶剂中溶度积不同的物质
索氏提取	不同溶剂中溶解度不同	从固体或粘稠态物质中提取目的物
真空升华	蒸汽压不同	从固体中分离挥发性物质
超声振荡	不同溶剂中溶解度不同	从固体中分离可溶性物质
衍生反应	使被测成分改变性质，从而提高灵敏度或选择性	能与衍生化试剂起反应的物质

20 世纪 70 年代中期发展起来的固相萃取技术 (SPE) 是目前常用的净化手段，设备简单、价廉、使用溶剂少，能够高效率、有选择性地分离和富集极性不同的样品。它根据液相分离、解析、浓缩等原理，使样品溶液混合物通过柱子后，样品中某一组份保留在柱中，通过选择合适的溶剂把保留在柱中的组分洗脱下来，从而达到分离、净化的目的^[19]。借助 SPE 所要达到的目的是：

- 从试样中除去对以后的分析有干扰的物质；
- 富集痕量组分，提高分析灵敏度；
- 变换试样溶剂，使之与分析方法相匹配；
- 原位衍生；
- 试样脱盐；
- 便于试样的储存和运送。

根据柱中填料类型大体可以分为吸附型和离子交换型。固相萃取是净化和富集相结合的方法,特别适用于液体样品,样品量不受限制,少到几毫升多至几十升都可适应。SPE 具有分离效率高、使用方便、快速、重复性好、节省经费、安全等优点^[20],因而得到了广泛应用。SPE 的另一优点是容易实现预处理的自动化。国外已推出商品化的自动固相萃取装置 ASPEC (Automated solid – phase Extraction Cleanup), 将其与高效液相色谱在线结合, 可实现许多痕量残留的全自动分析。

固相萃取已广泛用于水中有机污染物的痕量富集。20 世纪 80 年代, 在我国的松花江、黄浦江、太湖等的水质监测中已较广泛地采用了 SPE 技术, 测定卤代烃、有机氯农药、多氯联苯和酞酸酯等^[21]。丘耀文等采用固相萃取 (SPE) 系统和气相色谱检测了大亚湾海域表层水、悬浮颗粒物和表层沉积物中的多氯联苯及有机氯农药, 结果表明水体中多氯联苯和有机氯农药含量较高, 沉积物中其含量与其他海区相近, 为大亚湾养殖海区提供了难降解有机污染物的现状资料^[22]; 张秀芳等采用 C₁₈ 固相萃取和索氏提取的方法, 经气相色谱分析, 调查了辽河中下游水体中多氯有机物 (PCOCs) 的残留情况, 共检出 13 种有机氯农药和 4 种多氯联苯, 与国外部分水体 20 世纪 90 年代调查结果相比, 辽河中下游水体中 PCOCs 的浓度稍高于国外部分水体中的浓度, 但沉积物中 PCOCs 的浓度与国外部分水体沉积物中的相应浓度接近^[23]; 张祖麟等采用固相萃取和气相色谱相结合的方法对九龙江口的 18 种有机氯农药进行了测定, 对其中各组

分的含量和在各站位的分布特征进行了讨论, 并与世界其他海区港湾的污染结果相比较, 初步探讨了近年来九龙江口的有机氯污染情况以及其目前所处的污染水平^[24]; 黄苏宁等在测定六六六、滴滴涕的试验中比较了固相萃取和液液萃取两种富集方法, 结果表明, 固相萃取优于液液萃取, 其精密度和回收率均较高^[25]; Vassilakis 等采用 C₁₈ 多孔硅胶固相萃取小柱富集分离地表水和地下水中的三嗪类、有机氯类和氨基甲酸酯类共 32 种农药, 并用气相色谱法 (电子捕获检测器、氮磷检测器、质谱检测器) 分别进行了测定, 回收率达到 52%~102%^[26]; Quayle 等用自动固相萃取装置从饮用水中同时富集 16 种有机氯农药并用大体积毛细管柱气相色谱法进行了测定, 方法最低检出限为 1~5ng/L, 相对标准偏差为 5%~12%^[27]; Colume 等建立了一套将自动固相萃取装置和气相色谱法结合分析水样中的有机氯农药的方法, 平均回收率达到 92%^[28]。

2.2.2 分析方法

我国农药类的标准分析方法以气相色谱法 (GC) 为主。例如, GB13192-91 中规定用 GC 法测定乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷等有机磷农药; GB-7492-87 中规定了用石油醚萃取进行前处理, 然后用电子捕获检测器 (ECD) 的 GC 法测定六六六和滴滴涕等有机氯农药。目前, 发达国家农药类的监测分析方法主要是 GC-MS 法。例如, 美国 EPA 的《水和污水监测分析方法》(第 19 版) 在 6000 方法系列中除规定用 GC 法外, 还规定用 GC-MS 测定 56 种农药和其它有机污染物。1999 年日本工业标准 (Japanese Industrial Standards, JIS) 的监测方法中, 除 GC 法外, 主要使用 GC-MS 测定农药及其它有机污染物。EPA 的方法和 JIS 的方法有所不同的是, EPA 的方法中只规定用吹扫捕集、固相萃取和液相萃取处理试样, 而 JIS 的方法中除上述这三种前处理方法外, 还保留了顶空法。气相色谱法快捷, 灵敏, 方便, 无论在分析速度、灵敏度还是分离效率上, 都较其它方法有明显的优越性。所以, 本研究中采用气相色谱法作为分析测定有机氯农药的方法。

马梅等利用气相色谱—电子捕获检测 (GC-ECD) 方法对官厅水库—永定河流域沉积物中26种多氯联苯 (PCBs) 同系物和13种有机氯农药进行了分析测定, 在4个采样点均检出了多氯联苯和部分有机氯农药, 按照国际关于沉积物质量同类研究结果, 判定为轻度污染水平^[29]; 许士奋等采用GC-MS定性, GC-ECD定量, 对长江南京段悬浮物和沉积物中8种有机氯农药进行了分离测定结果表明, 长江悬浮物和沉积物中有机氯农药在各采样点的分布特征较相似, 其污染来源主要是工业废水的直接排放, 以及农田水土流失, 为中国东部地区长江饮用水水源污染控制和水环境的质量改善提供了重要的科学依据^[30]; 康跃惠等以GC-ECD内标法定量测定了珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药含量, 讨论了有机氯农药的垂直分布特征, 结果表明农药含量随深度变化和珠江口区的水域水流量随年份的变化有着很好的对应性^[31]; 方展强等采用HP6890气相色谱仪, 配以⁶³Ni电子捕获检测器对分布于珠江河口区海域的翡翠贻贝中的有机氯农药和多氯联苯的含量进行了测定, 结果表明珠江河口区海域已受不同程度的有机氯农药和多氯联苯的污染, 为监测和评估珠江三角洲沿海岸环境的有机氯污染状况提供了有益的资料^[32]; 储少岗等采用Varian 3740型气相色谱仪, 配以⁶³Ni电子捕获检测器测定了我国北极科学考察队首次在北极圈内采集的北极动物样品 (驯鹿和海豹) 中的有机氯农药和多氯联苯残留, 结果进一步证实了由于大气传输等过程, 在远离污染源的地区同样面临着环境的污染问题, 并为研究北极生态环境的演变及现状和全球生态环境的变化提供了有力的佐证^[33]; 杨燕红等用HP5890series II型气相色谱仪, 配以⁶³Ni电子捕获检测器对珠江三角洲几个城市中的污水及深圳河、大沙河中的有机氯农药和多氯联苯进行了初步探查及半定量分析, 结果表明, 几种有机氯农药尽管已停止生产多年, 但在污水及河水中仍有残留^[34]; Z W Yao等采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 定性和气相色谱-微池电子捕获检测器 (GC- μ ECD) 定量分析测定了中国北极探险考察队采自白令海和楚克奇海的海水中的有机氯类农药, 结果表明, 白令海和楚克奇海中主

要的有机氯类农药是 α -六六六和七氯环氧^[35]；Ntow用HP5890型气相色谱仪（电子捕获检测器）测定了水样、沉积物、农作物和人乳等共208个样品中的有机氯农药残留，结果表明，水样和沉积物中均检出了林丹和硫丹，另外，沉积物中还检出了六六六、滴滴伊和七氯环氧，农作物中只检出七氯环氧，而人乳中检出了较高浓度的六六六和滴滴伊^[36]；Khim等采用Perkin Elmer series 600型气相色谱仪（电子捕获检测器）测定了阿尔斯特海湾极其邻近海域的沉积物和水体中的有机氯农药残留，结果表明，滴滴涕的浓度远远高于其它有机氯类农药^[37]。

有机氯农药长期以来一直受到环境科学家们的高度重视。近年来，对地表水体和沉积物中有机氯农药的监测日益增多。但北京地区几大河流水系中，除了马梅等对官厅水库—永定河流域的有机氯农药进行了分析外，还没有人全面系统地对这几大河流水系进行过监测分析。随着经济的飞速发展，工业废水和生活污水的排放急剧增加，而对工业废水和生活污水中的有机氯农药残留排放情况的调查研究却较少。本论文对包括工业废水和地表水在内的北京地区的水环境中的有机氯农药的残留污染情况进行了较为全面的研究。

第3章 实验设计

3.1 目标化合物

20世纪70年代中期,美国在“清洁水法”中规定了129种优先污染物,其中有17种有机氯农药,本论文中研究的有机氯农药目标化合物就是这17种,它们分别是: α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴滴、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹I、硫丹II、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、七氯、七氯环氧、甲氧滴滴涕。其中除了异狄氏剂醛是异狄氏剂的降解产物外,其余16种均在环境激素黑名单中。《斯德哥尔摩公约》中禁用的8种有机氯农药,其中滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯等5种属于本论文要研究的目标化合物。

3.2 标准试剂

二氯甲烷(Dichloromethane): 农残级(美国Fisher Scientific公司);

甲醇(Methanol): 农残级(美国Fisher Scientific公司);

正己烷(n-Hexane): 农残级(西班牙Scharlau公司);

有机氯农药标准物质: α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、4,4'-滴滴滴(p,p'-DDD)、4,4'-滴滴伊(p,p'-DDE)、4,4'-滴滴涕(p,p'-DDT)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、硫丹I(Endosulfan I)、硫丹II(Endosulfan II)、硫丹硫酸酯(Endosulfan sulfate)、异狄氏剂醛(Endrin aldehyde)、七氯(Heptachlor)、七氯环氧(Heptachlor epoxide)、甲氧滴滴涕(Methoxychlor)共17种化合物组成的混合标样,购自美国Supelco Co(Cat No.47913);

回收率指示物(S.S.): 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)和十氯联苯(PCB209)

购自美国 Supelco Co(Cat No. 48460);

内标化合物 (I.S.): 五氯硝基苯 (PCNB), 购自美国 Supelco Co(Cat No.40156);

硅胶 (80~100 目, 青岛市市北区海化干燥剂厂)、中性氧化铝 (100~200 目, 上海陆都化学试剂厂): 经二氯甲烷索氏提取 24h, 去除其中的有机物质, 硅胶在 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、氧化铝在 $250\pm 2^{\circ}\text{C}$ 分别活化 12h, 待冷却至室温时加入其重量 3%的去离子水降活性, 放置过夜, 平衡后加入正己烷浸没其表面备用;

无水硫酸钠: 分析纯 (天津市塘沽邓中化工厂生产), 经高温焙烧。

3.3 实验仪器及耗材

气相色谱仪: HP6890-⁶³Ni 微池电子捕获检测器 (GC- μ ECD)(Agilent Technologies, 美国), 使用 Agilent ChemStation for GC Systems 分析处理数据;

固相萃取装置: Supelco VisiprepTM DL 十二管防交叉污染固相萃取装置;

固相萃取柱: Waters OASIS[®] HLB 固相萃取柱 (6cc、200mg);

不锈钢板式过滤系统 (直径: 150mm): 来亨科贸有限公司

旋转蒸发仪: BÜCHI Rotavapor R-200 (瑞士);

循环水式多用真空泵: SHB-III 郑州长城科工贸有限公司;

无水真空泵: GUST (美国进口), 型号: DOA-P104-BN;

玻璃纤维滤膜(Glass Microfibre Filters): GF/F, ϕ 150mm(Whatman 公司), 使用前先经 450°C 高温灼烧 3h, 过滤水样前使用纯净的蒸馏水浸泡;

剪刀、镊子及药匙: 以二氯甲烷索氏提取 24 小时, 再用正己烷超声清洗一次;

所用玻璃仪器均以 10%的稀硝酸浸泡过夜, 再以重铬酸钾洗液浸泡两小时, 分别用自来水、蒸馏水冲洗干净, 在烘箱中 110°C 烘干。

3.4 样品采集

3.4.1 采样原则

每个单位采样的时间和数量考虑到废水种类、生产周期、排放规律以及污染物浓度的时空变化等因素的影响，废水采样点的确定原则如下：

- 在车间或车间设备废水排放口设置采样点；
- 在工厂废水总排放口布设采样点；
- 已有废水处理设施的工厂，在处理设施的排放口布设采样点。另外，为了了解废水处理效果，可在进出口分别设置采样点；
- 对于污水处理厂，在总进水口和总出水口分别设置采样点；
- 尽量在生产平稳期采样，且一般采集瞬时水样。

3.4.2 采样点的确定

工业企业排放环境激素主要有四种情况，第一种是把环境激素用作原料，第二种是环境激素作为最终产品，第三种是环境激素在反应过程中作为副产物产生，第四种是在焚烧工业废弃物时产生环境激素。因此，可以根据这四种情况来确定点源。通过各方面的深入调查，包括网上查询、图书目录查询、电话咨询以及到北京市内的各家化工原料公司、农药销售部门和北京市环保局等多家单位实地走访调研，尽可能多地了解到一部分企业的生产销售情况。由于受到多方面实际因素的影响，在2002年7月至2003年5月期间，共采集到如下五类典型污染点源的水样（共38个），具体包括：

城市污水：高碑店污水处理厂、北小河污水处理厂、清河污水处理厂、方庄污水处理厂；

化工废水：北京化工四厂、东方化工厂、北京燕山石化；

冶金废水：首钢焦化厂、烧结厂；

医院及其洗涤废水：协和医院、复兴医院及其洗涤中心；

印钞废水：北京印钞厂。

具体水样类型及其编号列于表 3-1 中。图 3-1 中表示出了各采样点位的分布。

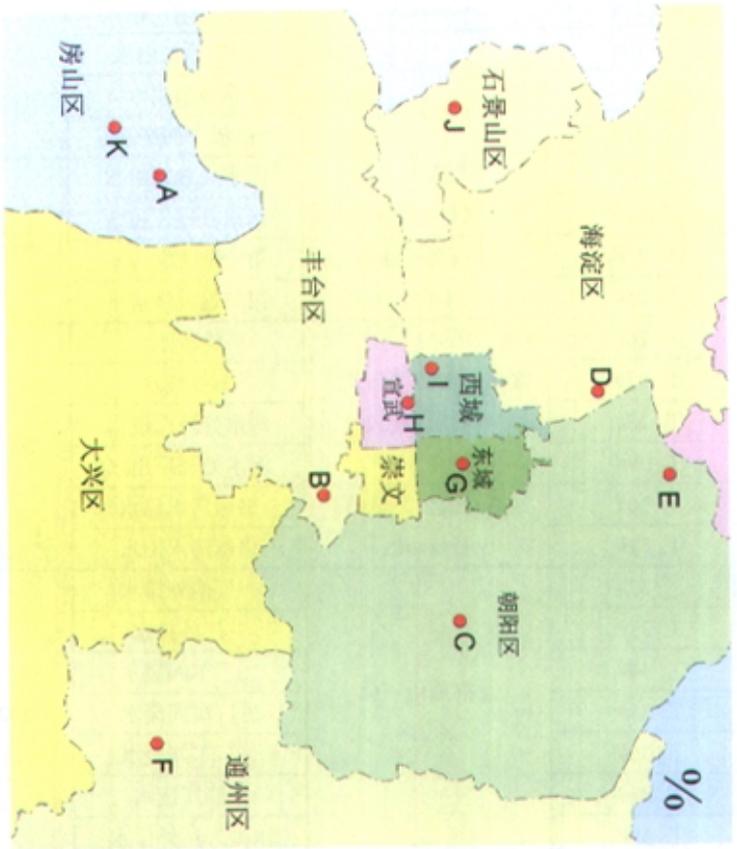
2003 年 3 月-4 月期间，共采集了包括永定河、妫水河、潮白河、温榆河、密云水库、京密引水渠、沟河、小中河、大石河、拒马河、小清河、凤河等共 12 个河流水系的 32 个地表水样品。这 32 个地表水样品采集的详细信息列于表 3-2 中，图 3-2 中表示出了各采样点位的分布。地表水样品的采集工作具体由中国农业大学完成。

表 3-1 工业废水和生活污水样品采集信息

样品编号	采样地点及所属区县	水样类型	采样时间	
工 1#	化工四厂 (房山区)	车间废水	2002 年 10 月 29 日	
工 2#		污水处理进水		
工 3#		污水处理出水		
工 4#	方庄污水处理厂 (丰台区)	初沉出水	2002 年 12 月 25 日	
工 5#		二沉出水		
工 6#	高碑店污水处理厂 (朝阳区)	初沉出水		
工 7#		二沉出水		
工 8#	清河污水处理厂 (海淀区)	初沉出水		
工 9#		二沉出水		
工 10#	北小河污水处理厂 (朝阳区)	初沉出水		
工 11#		二沉出水		
工 12#	东方化工厂 (通州区)	厂排水		2003 年 2 月 26 日
工 13#		污水处理厂进水		
工 14#		污水处理厂出水		
工 15#		丙烯酸车间废水		
工 16#		烯烃车间废水		

表 3-1 工业废水和生活污水样品采集信息 (续 1)

样品编号	采样地点及所属区县	水样类型	采样时间
工 17#	协和医院 (东城区)	污水处理厂进水	2003 年 3 月 5 日
工 18#		污水处理厂出水	
工 19#	北京印钞厂 (宣武区)	南总排口出水	
工 20#		东排口出水	
工 21#		擦板车间废水	
工 22#	复兴医院 (西城区)	污水处理厂进水	2003 年 3 月 19 日
工 23#		污水处理厂出水	
工 24#	复兴医院洗涤中心 (丰台区)	第一遍洗涤废水	
工 25#		第三遍洗涤废水	
工 26#	首都钢铁公司焦化厂 (石景山区)	终冷水	2003 年 3 月 24 日
工 27#		蒸氨废水	
工 28#		污水处理厂进水	
工 29#		污水处理厂出水	
工 30#	首都钢铁公司烧结厂 (石景山区)	烧结污水原水	
工 31#		烧结污水出水	
工 32#	北京燕山石化 (燕山区)	一厂南外排水	2003 年 4 月 2 日
工 33#		三厂外排水	
工 34#		二厂车间废水	
工 35#		三厂车间废水	
工 36#		一厂车间废水	
工 37#		聚酯厂废水	
工 38#		水处理厂外排水	



- A 化工四厂
- B 方庄污水处理厂
- C 高碑店污水处理厂
- D 清河污水处理厂
- E 北小河水处理厂
- F 东方化工厂
- G 协和医院
- H 北京印钞厂
- I 复兴医院
- J 首都钢铁公司
- K 北京燕山石化

图 3-1 北京市工业废水和生活污水采样站位分布图

表 3-2 地表水样品采集信息

编号	采样地点	所属河流	纬度 (N)	经度 (E)	高程 (m)	水温 (°C)
2003 年 3 月 24-25 日						
农 1#	北甸子桥	潮河上游	40°38'53.2"	117°10'19.2"	183	6.1
农 4#	汤河口镇	白河上游	40°41'41.8"	116°39'13.4"	268	8.4
农 5#	密云水库	密云水库	40°29'36.3"	116°49'11.7"	137	8.5
农 6#	溪翁庄镇	京密引水渠上游	40°28'35.5"	116°49'38.8"	106	9.0
农 9#	河南寨西	潮白河	40°20'46.6"	116°48'39.2"	56	12.7
农 10#	金海湖	洵河上游	40°11'09.8"	117°17'57.0"	91	5.7
农 11#	平谷镇	洵河中游	40°07'43.3"	117°07'05.4"	15	10.3
农 12#	英城桥	洵河下游	40°04'18.2"	117°00'45.6"	28	10.0
农 14#	西范各庄	小中河上游	40°12'38.0"	116°36'59.1"	30	17.6
2003 年 4 月 7 日-8 日						
农 16#	珍珠湖	永定河上游	40°02'16.7"	115°50'05.3"	281	3.7
农 20#	永引入水口	永定河中游	39°58'28.0"	116°05'09.6"	111	14
农 23#	玉渊潭	永定河下游	39°54'48.2"	116°18'16.7"	80	14.8
农 27#	阳坊	京密引水渠下游	40°07'55.3"	116°08'00.8"	51	14.6
农 29#	兴寿镇	京密引水渠中游	40°13'24.1"	116°24'31.8"	64	14.2
农 31#	永宁镇	妫水河上游	40°31'07.3"	116°07'44.4"	493	7.6
农 33#	延庆五中	妫水河中游	40°27'16.3"	115°59'25.3"	482	9.8
农 35#	五棵树	妫水河下游	40°26'15.9"	115°50'42.4"	469	12.5
农 36#	小汤山	温榆河上游	40°10'21.3"	116°24'04.3"	30	18.1
农 37#	沙河水库	温榆河中游	40°07'11.9"	116°29'42.9"	39	15.4
农 39#	孙河大桥	温榆河下游	40°03'21.8"	116°32'19.1"	21	18.3
2003 年 4 月 7 日-8 日						
农 40#	琉璃河桥	大石河下游	39°36'09.2"	116°01'27.6"	33	14.8
农 45#	陈家台	大石河中游	39°49'03.6"	115°53'43.5"	128	14.3
农 47#	霞云岭水库	大石河上游	39°44'14.5"	115°44'26.0"	375	14
农 48#	拒马河上游	拒马河上游	39°39'21.1"	115°32'26.8"	171	15.2
农 50#	穆家口	拒马河中游	39°31'16.7"	115°39'44.1"	123	15.8
农 52#	拒马河下游	拒马河下游	39°30'59.5"	115°48'20.9"	61	17.2
农 53#	小陶村	小清河下游	39°36'12.4"	116°09'30.4"	25	17.2
农 55#	葫芦垡	小清河中游	39°42'38.0"	116°11'31.3"	36	17.3
农 57#	长辛店	小清河上游	39°47'57.6"	116°11'15.2"	44	14.9
农 58#	大兴黄村镇	凤河上游	39°43'15.2"	116°22'20.3"	54	14.1
农 60#	长子营镇	凤河中游	39°41'02.8"	116°30'51.9"	32	15.2
农 62#	凤河营桥	凤河下游	39°36'53.8"	116°41'16.0"	11	18.6

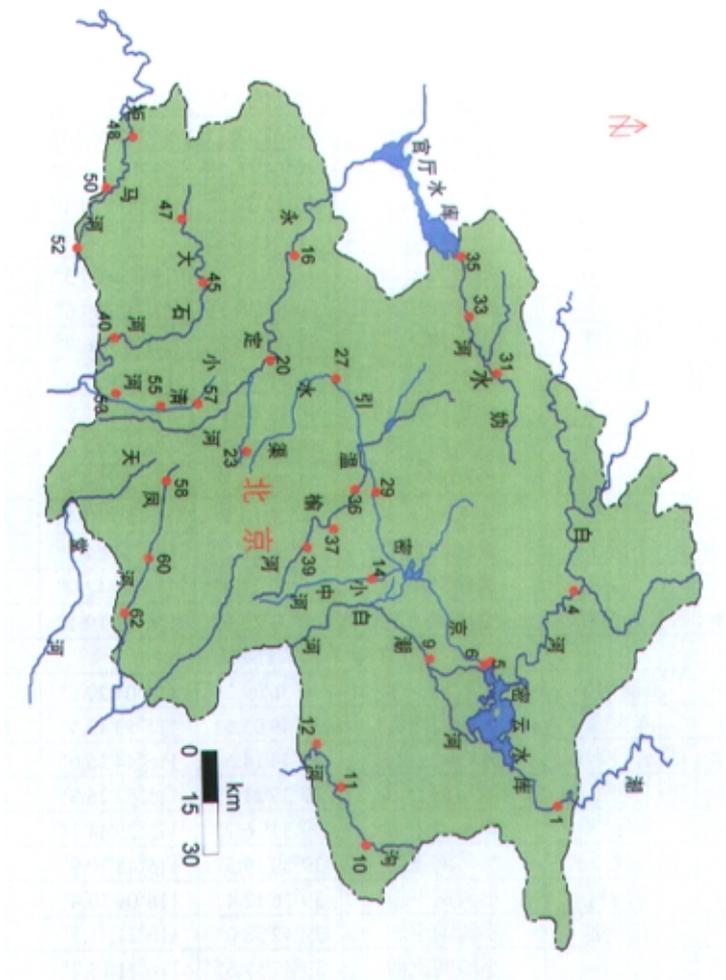


图 3-2 北京市河流地表水系采样站位分布图

3.4.3 样品采集与保存

采样瓶采用配有玻璃塞的玻璃瓶，先后经酸洗、自来水洗、去离子水洗涤后烘干待用。在采样现场，用金属小桶或水勺采样，然后密封保存，并注明采样时间、采样地点、样品编号、污水性质、污水排放量和采样人姓名等。采样过程中应避免采样人员的手套接触样品产生污染，并且不能使用塑料容器采集和储存样品。样品运回实验室后保存于冰箱（4℃）中。在存放样品时，应尽量注意存放在没有有机气体干扰的区域，以免交叉污染。所采样品在7天内前处理完毕，一个月内分析完毕。

3.5 样品前处理

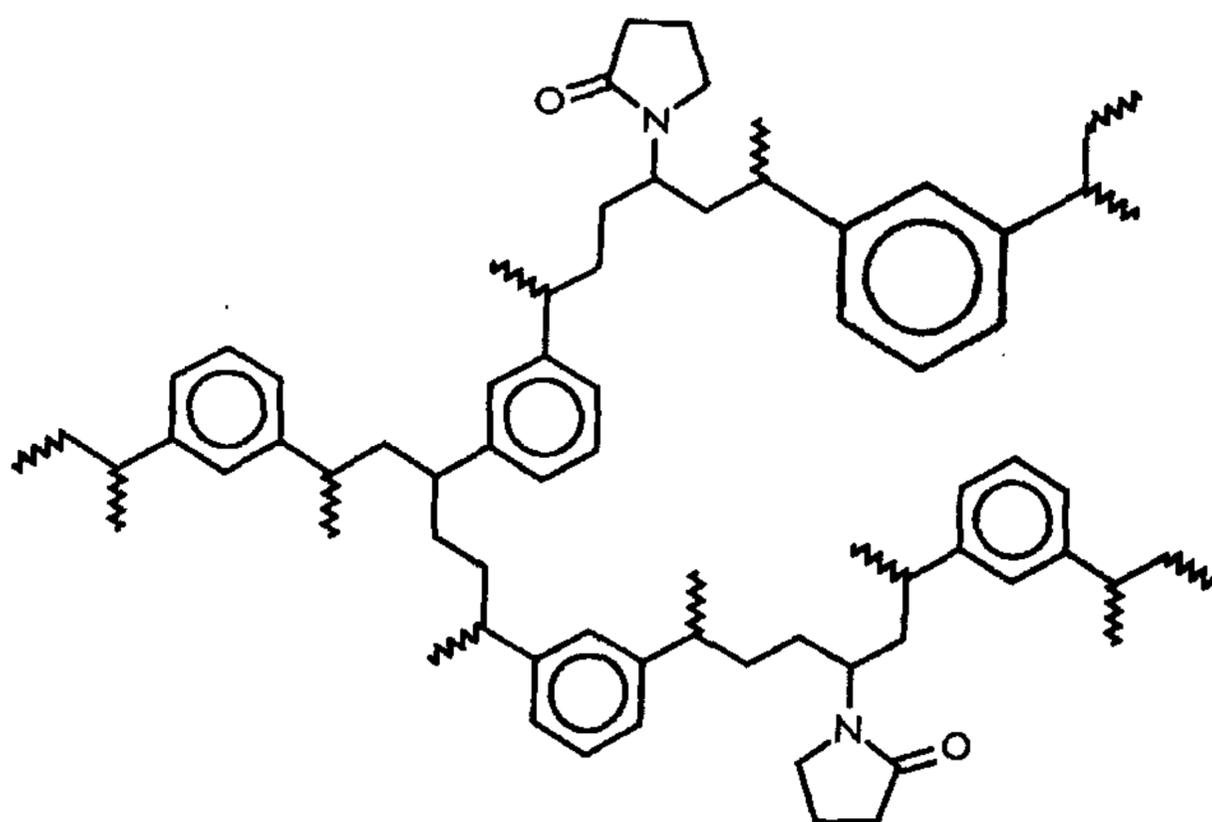
3.5.1 水样的过滤

过滤装置：直径为150mm的不锈钢板式过滤系统；

滤膜：直径为150mm的玻璃纤维滤膜（Whatman公司），使用前先经450℃高温灼烧3h，过滤水样前使用纯净的蒸馏水浸泡。

3.5.2 固相萃取（SPE）

传统的硅胶键合的 C_{18} 和 C_8 柱在使用前必须用水溶性的有机溶剂来调节填料，如果在上水样前没有保持填料湿润则容易造成样品与填料之间接触不充分，导致回收率低，重现性不佳。本实验中使用的HLB柱采用的是一种改性的聚合反相填料，克服了上述缺陷，结构式见图3-3。HLB是“亲水-亲脂平衡”（hydrophilic-lipophilic balance）的英文缩写，它采用的大而多孔的聚合物既有亲水的保留特性，可以与水保持润湿，又有亲脂的保留特性，所以可以保留亲水和亲脂两方面的化合物。

图 3-3 OASIS[®] HLB 固相萃取柱填料的结构

本实验中采用 6cc、200mg 的 HLB 固相萃取柱用于水样的富集。先安装好真空抽滤装置及固相萃取装置，HLB 柱在使用前依次用二氯甲烷、甲醇、蒸馏水各 5mL 清洗，加液后保持 5min，开真空泵抽取液体，处理完后小柱处于活化状态。调节好真空度，使水样过柱的流速恒定在 5mL/min。每个小柱处理 1L 过滤水样。富集完毕后，将水抽干，以 15mL 的二氯甲烷为淋洗剂分三次淋洗，洗脱到 K-D 浓缩器中，用高纯氮气吹蒸到 1mL 左右，留待净化。

3.5.3 净化

本实验中采用的是康跃惠在美国 EPA 方法的基础上，结合自己多年的研究成果，总结出的一套适合实验室操作的有机氯农药的硅胶/氧化铝湿法装柱的净化方法，以除去干扰有机氯农药测定的杂质，方法如下^[38]：

在干净的 25mL 酸式滴定管内塞进一小团棉花，用玻璃棒稍微压实，以它的上界面为基准，在滴定管上用记号笔在 12cm 和 18cm 处做上记号，取一个干净漏斗置于滴定管上。先用 10mL 正己烷淋洗滴定管，之后加入 20mL 正己烷，

用取硅胶的药匙装入硅胶，用正己烷冲下滴定管上的硅胶，同时用吸耳球轻轻敲打滴定管，使硅胶填装密实。不间断的重复上述过程，至硅胶上界面刚好在12cm处的标记线，然后停止加硅胶。塞好装硅胶的锥形瓶口，以免有机物干扰硅胶性能。以同样的方法加入氧化铝至18cm标记线处。封好装氧化铝的锥形瓶口。最后加入1cm左右的无水硫酸钠，用来除水。放出滴定管内多余的正己烷，刚好至无水硫酸钠的上界面，关闭活塞备用。整个过程中注意保持柱界面始终处在正己烷浸泡状态下。将需要净化的样品加入净化柱中，停留5min，保证样品与硅胶、氧化铝充分接触交换。分别以15mL正己烷和70mL正己烷/二氯甲烷(7:3)混合液淋洗净化柱得到两个级分，第一个级分包括正构烷烃组分，第二个级分包括多环芳烃和有机氯农药组分。将洗脱下来的第二个级分旋转蒸发至干，用10mL正己烷分三次进行溶剂置换，定量转移至K-D浓缩器中，在柔和的高纯氮气流中吹蒸定容至0.5mL，立即转移至2mL样品瓶中密封，放置冰箱中保存，待测。在仪器分析前加入一定量的内标化合物，对目标化合物定量。

3.6 样品中有机氯农药分析的色谱条件

色谱柱:HP-5 石英毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm);检测器放射源为⁶³Ni;
进样口温度:250℃;检测器温度:300℃;载气:高纯氮气;柱头压:20psi;
无分流进样1μL。

升温程序为:柱温初始85℃,保持2min,以速率10℃/min升至180℃,保持15min,再以速率20℃/min升至280℃,保持5min。

样品定性是利用有机氯农药混合标样6次平行分析的平均保留时间对照各色谱峰保留时间对实际样品中的农药进行定性,并通过双柱检验确证。样品中有机氯农药的含量用内标峰面积法定量。

双柱检验是目前比较常用的一种化合物定性方法, 根据目标化合物在两根极性不同的色谱柱上的不同保留时间来定性^[39-42]。本实验中采用的色谱柱分别是 HP-5 柱和 SPB-1701 柱, 其中 HP-5 柱中含 5% 的苯基和 95% 的甲基聚硅氧烷, 属弱极性柱; SPB-1701 柱中含 14% 的氰丙基和 86% 的二甲基聚硅氧烷, 属中等极性柱。

双柱检验的分析条件为:

色谱柱: SPB-1701 型中等极性柱 (30m×0.25mm×0.25 μ m)。

升温程序为: 柱温初始 150 $^{\circ}$ C, 以速率 4 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 再以速率 4 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 保持 3min, 再以速率 10 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 5min。

其它条件均与上文中的 HP-5 柱一致。

3.7 有机氯农药分析过程的质量保证/质量控制 (QA/QC)

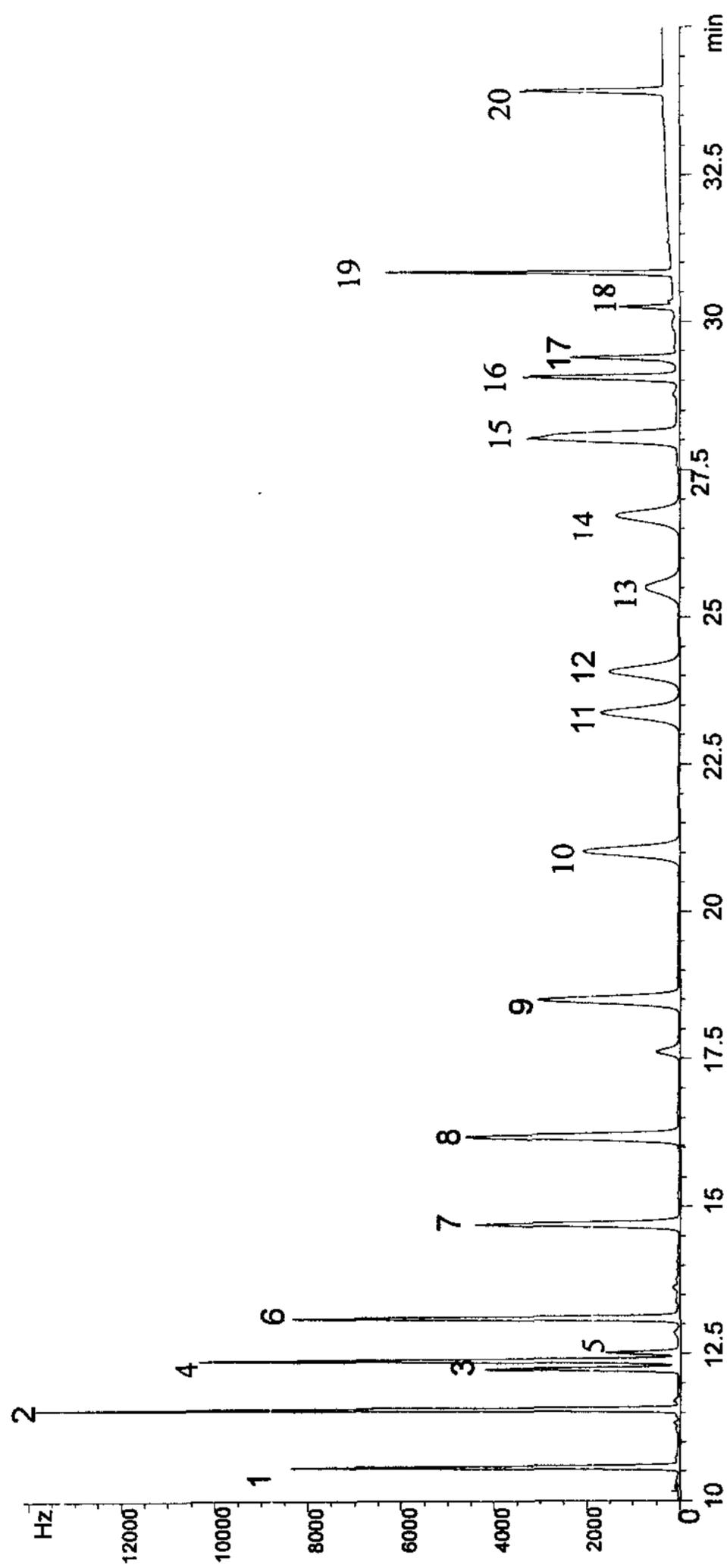
3.7.1 标准物质分析

有机氯农药标准物质: α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴滴、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、七氯、七氯环氧、甲氧滴滴涕共 17 种化合物组成的混合标样;

回收率指示物(S.S.): 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)和十氯联苯(PCB209);

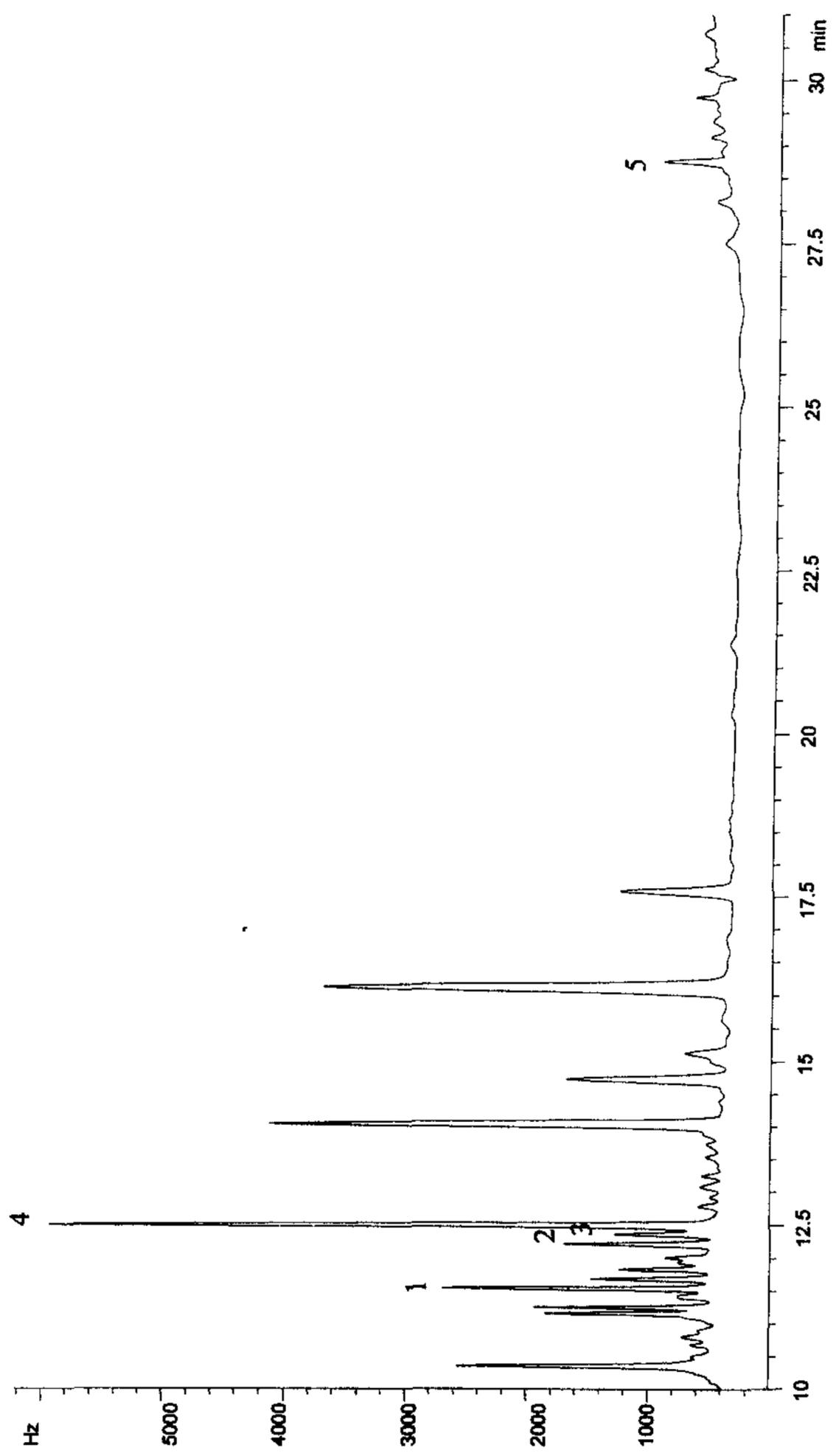
内标化合物 (I.S.): 五氯硝基苯 (PCNB)。

有机氯农药混标的气相色谱谱图见图 3-4。从图中可以看出, 谱图清晰, 没有明显的杂质干扰。图 3-5 和图 3-6 分别是工 20#和农 39#样品的气相色谱谱图。从图中可以看出, 此方法对于工业废水、生活污水以及地表水等实际水样的分析效果较好, 可以满足定性、定量分析的要求。



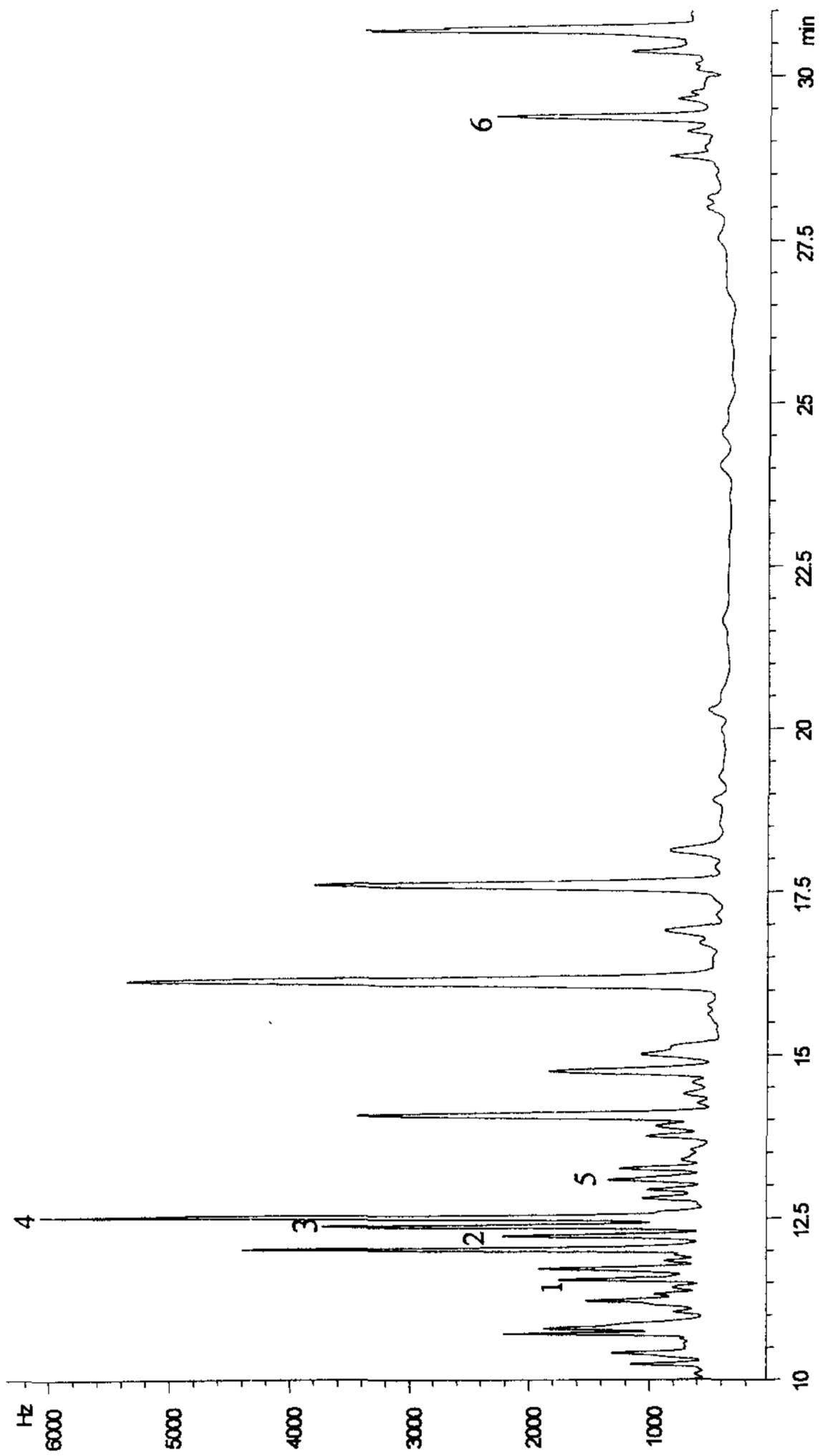
1.TMX(S.S), 2. α -HCH, 3. β -HCH, 4. γ -HCH, 5. PCNB, 6. δ -HCH, 7.Heptachlor, 8.Aldrin, 9.Heptachlor epoxide, 10.Endosulfan I, 11.Dieldrin, 12.p,p'-DDE, 13.Endrin, 14.Endosulfan II, 15.p,p'-DDD, 16.Endrin aldehyde, 17.p,p'-DDT, 18.Endosulfan sulfate, 19.Methoxychlor, 20.PCB209(S.S)

图 3-4 有机氯农药混标的气相色谱图 (GC-ECD)



1. α -HCH, 2. β -HCH, 3. γ -HCH, 4. PCNB, 5. p,p'-DDT

图 3-5 北京印钞厂东排口水样 (工 20#) 的气相色谱图 (GC-ECD)



1. α -HCH, 2. β -HCH, 3. γ -HCH, 4. PCNB, 5. δ -HCH, 6. p,p'-DDT

图 3-6 农 39#样品的气相色谱图 (GC-ECD)

3.7.2 加标回收率实验及方法检测限分析

以“工 23#”样为介质，加入浓度为 10ng/L 的 17 种有机氯农药混标，同时加入有机氯农药回收率指示物 TMX 和 PCB209 以控制整个流程的回收率，剧烈振荡后放置过夜平衡。以 HLB 固相萃取小柱富集 1L 水样中的有机氯农药。按照前文中的预处理方法和分析方法进行分析，浓缩至 0.5mL 进样，进样前加入一定浓度的内标，共进行四组平行实验。回收率和方法检测限的计算中用到的公式如下式 (3-1) 至 (3-4) [43]。结果表明该方法对有机氯农药的回收率达到 53.14%~116.8%，符合美国环保局 (EPA) 分析方法对有机氯农药分析回收率的要求 [44]。方法检测限为 0.27~2.90ng/L，实验结果如下表 3-3。

$$\text{加标回收率}\% = \frac{\text{加标样品实测浓度} - \text{样品实测浓度}}{\text{加标浓度}} \times 100\% \quad \text{式 (3-1)}$$

$$\text{方法检测限 (MDL)} = t_{(n-1, 0.99)} \times (s) \quad \text{式 (3-2)}$$

式 (3-2) 中，t 值见表 3-4，n 为样品数量，s 为标准偏差，计算公式见式 (3-3)，

$$\text{标准偏差: } s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} \quad \text{式 (3-3)}$$

$$\text{相对标准偏差: } \text{RSD}\% = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{亦称变异系数, CV}) \quad \text{式 (3-4)}$$

上式中， x_i 为单个测定值， \bar{x} 为测定的平均值。

表 3-4 样品数量不同时的 t 值

样品数量 (n)	t 值
3	6.96
4	4.54
5	3.75
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

表 3-3 有机氯农药分析的加标回收率实验结果和方法检测限实验结果

名称	#1 (%)	#2 (%)	#3 (%)	#4 (%)	平均值 (%)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	最低检测限(ng/L)	EPA 规定回收率(%)
α-六六六	58.4	64.1	57.2	52.6	58.0	4.7	8.2	0.27	37~134
β-六六六	95.9	89.5	90.9	92.6	92.2	2.8	3.0	0.51	17~147
γ-六六六	91.3	99.4	89.4	78.4	89.6	8.6	9.6	0.48	32~127
δ-六六六	75.6	84.6	73.6	75.4	77.3	4.9	6.4	0.44	19~140
七氯	115	108	92.0	90.4	101	12.1	11.9	2.23	34~111
艾氏剂	119	95.8	114	116	111	10.5	9.4	1.93	42~122
七氯环氧	112	102	90.9	85.6	97.6	11.6	11.9	2.13	37~142
硫丹 I	49.7	57.4	51.7	59.2	54.5	4.5	8.3	0.83	45~153
4,4'-滴滴伊	51.8	54.6	55.6	63.2	56.3	4.9	8.7	2.90	30~145
狄氏剂	69.2	78.2	69.8	76.2	73.3	4.5	6.2	0.83	36~146
异狄氏剂	117	94.4	85.9	93.4	97.6	13.4	13.7	2.46	30~147
硫丹 II	57.6	49.5	53.0	52.4	53.1	3.4	6.3	0.62	nd~202
4,4'-滴滴滴	56.7	65.2	64.1	71.5	64.4	6.1	9.4	2.11	31~141
异狄氏剂醛	72.2	82.7	70.9	71.6	74.3	5.6	7.5	1.03	-
4,4'-滴滴涕	110	95.1	104	120	107	10.3	9.6	1.20	25~160
硫丹硫酸酯	113	110	120	124	117	6.3	5.4	1.15	26~144
甲氧滴滴涕	120	117	110	106	113	6.5	5.7	1.19	-
回收率指示物	82.4	90.2	82.1	72.4	81.8	7.3	8.9	1.34	-

第 4 章 废水实验结果与讨论

随着北京经济的飞速发展,工业废水和生活污水的排放逐年大幅增加,本论文选取包括化工废水、冶金废水、医院及其洗涤中心废水、印钞废水和城市污水等五类典型的企事业单位的废水作为重点污染点源,对其中的有机氯农药残留污染情况进行了分析。

4.1 化工废水污染状况分析

北京化工四厂、东方化工厂和燕山石化的水样中检出的有机氯农药包括六六六和 4,4'-滴滴涕,其中六六六的浓度为 0.49~17.6ng/L, 4,4'-滴滴涕的浓度为 1.34~18.6ng/L。分析结果见表 4-1。

北京化工四厂地处北京市房山区,是一家中型石化企业,隶属于北京化工集团有限责任公司,年耗水量约 300 万吨,是房山区的耗水大户,污水处理车间每年处理废水约 5 万吨。图 4-1 中表示了化工四厂水样的分析结果,从图中可以看出,化工四厂的废水中仅检出了 γ -六六六,并且在污水处理进水中浓度最高,经过工厂自身的曝气过滤等污水处理系统处理后,在出水中, γ -六六六浓度有明显的降低。这说明化工四厂自身的污水处理系统处理效果较好。

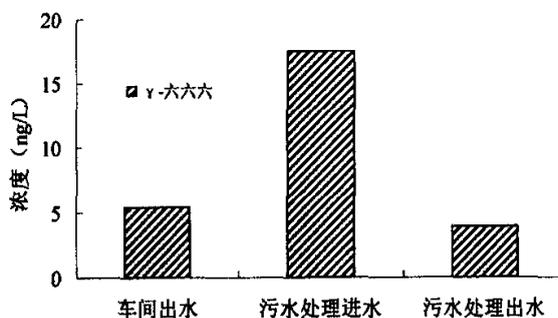


图4-1 化工四厂水样分析结果

表 4-1 北京化工四厂、东方化工厂及燕山石化废水样品的分析结果

(ng/L)

名称	化工四厂				东方化工厂				北京燕山石化					
	车间	污水	污水	厂排	污水	污水	丙稀酸	烯烃	一厂	二厂	三厂	一厂	聚酯	水处理
	出水	处理	处理	水	处理	处理	车间废	车间	南外	车间	车间	车间	厂废	厂外排
α-六六六	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.58	0.76	4.25	nd	nd	1.40
β-六六六	nd	nd	nd	nd	7.13	nd	nd	nd	5.96	2.90	10.5	nd	nd	2.30
γ-六六六	5.43	17.6	3.98	2.01	7.64	3.11	2.01	3.06	2.86	2.08	7.81	nd	nd	4.31
δ-六六六	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.84	nd	2.67	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	nd	nd	nd	18.6	5.55	3.90	1.34	8.01	18.4	nd	4.89	nd	5.73	14.1
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	5.43	17.6	3.98	20.6	13.2	14.1	3.35	11.1	31.6	5.74	30.1	14.8	5.73	22.1

东方化工厂始建于 1978 年，位于北京市东南京津公路北侧的古运河畔。厂区占地面积 120 万平方米，现有固定资产 46.07 亿元。自 1984 年我国第一套由日本引进的丙烯酸及其酯类装置在这里建成投产后，经过 20 年的发展，目前已经成为我国规模最大、品种最全、质量最优的丙烯酸及酯类产品的生产、科研、开发基地。图 4-2 中表示了东方化工厂水样的分析结果，从图中可以看出，东方化工厂的水样中检出了 γ -六六六、 β -六六六和 4,4'-滴滴涕。其中，滴滴涕的最高浓度出现在进入工厂自身污水处理系统之前的工厂排水中。经过处理后，在污水处理出水中，六六六和 4,4'-滴滴涕的浓度均有所下降。另外，烯烃车间废水中 4,4'-滴滴涕的浓度高于丙烯酸车间废水中的浓度。

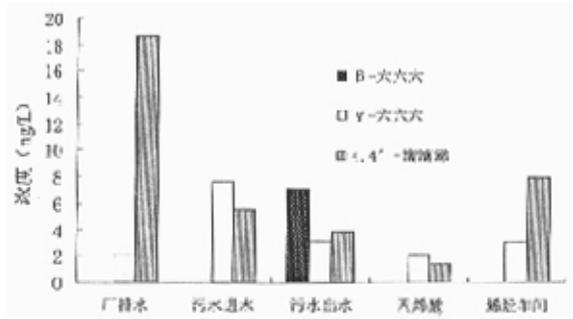


图 4-2 东方化工厂水样分析结果

北京燕山石油化工有限公司是隶属于中国石化集团公司的特大型石油化工联合企业。燕化一厂主要生产高压聚乙烯和低压聚乙烯，废水排放量为 350~450 吨/小时，燕化二厂主要生产聚丙烯，废水排放量为 70 吨/小时，燕化三

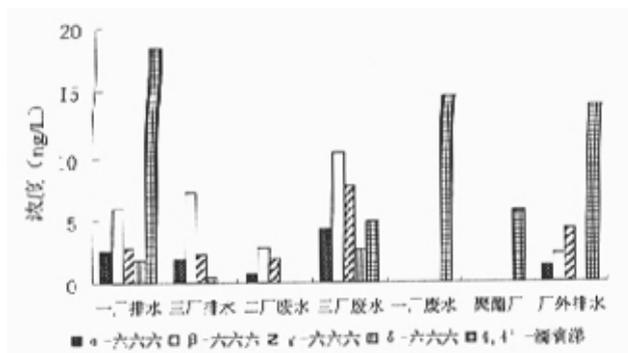


图 4-3 燕山石化水样分析结果

厂主要生产苯酚、丙酮，废水排放量为 90 吨/小时。图 4-3 中表示了燕山石化水样的分析结果，从图中可以看出，在燕山石化的水样中，六六六的四种异构体均有检出，同时也检出了 4,4'-滴滴涕。除了燕化一厂车间废水和聚酯厂废水中没有检出六六六外，其余五个水样中检出的六六六的四种异构体中， β -六六六和 γ -六六六为主要残留形态，其中， β -六六六的浓度占总含量的 28.7%~59.8%，平均值为 45.1%， γ -六六六的浓度占总含量的 19.1%~53.8%，平均值为 32.3%。

4.2 冶金废水污染状况分析

首都钢铁公司的水样的分析结果见表 4-2。

表 4-2 首都钢铁公司废水样品的分析结果 (ng/L)

名称	终冷水	蒸氨废水	污水处理		烧结污水	
			进水	出水	原水	出水
α -六六六	nd	nd	nd	0.90	0.38	0.58
β -六六六	nd	nd	nd	nd	1.74	nd
γ -六六六	nd	2.68	3.36	1.83	2.98	1.41
δ -六六六	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	nd	nd	1.43	30.2	14.2	nd
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	nd	2.68	4.79	32.9	19.3	1.99

首钢集团是从事钢铁冶炼、采矿、机械、电子、建筑、房地产、服务业、海外贸易等多种行业，跨地区、跨所有制、跨国经营的大型企业集团。首钢集团以首钢总公司为母公司，下属 12 个子公司，在香港有 4 家上市公司，在南美

州有首钢秘鲁铁矿等海外企业，集团成员单位共计 79 家。首钢是北京地区的用水和排水大户，2001 年首钢厂外供水量为 1147 万立方米，除供应首钢家属区居民外，还向石景山地区所属八村一镇和部分学校、医院、社会福利单位、公安部队、政府机关共 200 多户供应自来水。

图 4-4 中表示了首钢水样中有机氯农药的检出情况，从图中可以看出，首都钢铁公司的水样中检出的有机氯农药包括六六六和 4,4'-滴滴涕，其中六六六的浓度水平低于化工废

水，而 4,4'-滴滴涕的浓度略高于化工废水。除了终冷水中没有检出有机氯农药外，其余五个水样中均检出了 γ -六六六，但浓度水平较低。在污水处理厂出水、烧结污

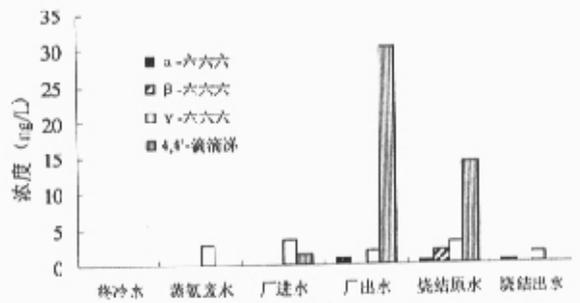


图4-4 首钢水样分析结果

水源水和烧结污水出水中还检出了低浓度的 α -六六六和 β -六六六。另外，在污水处理厂出水和烧结污水原水中检出了较高浓度的 4,4'-滴滴涕，这点应引起重视。

4.3 医院及其洗涤中心废水污染状况分析

协和医院和复兴医院及其洗涤中心的水样的分析结果见表 4-3。

北京协和医院是中国协和医科大学的临床医学院，中国医学科学院的临床医学研究所，是一所集医、教、研为一体的大型综合医院，是卫生部指定的诊治疑难重症的技术指导中心之一。目前，医院工作用房面积达到 17 万平方米。

复兴医院创建于 1950 年，是一家集医疗、教学、科研、预防任务为一体的综合性医院。其前身为公安部直属医院，后归为地方，改名为北京复兴医院，隶属于西城区卫生局。

表 4-3 协和医院、复兴医院及其洗涤中心废水样品的分析结果 (ng/L)

名称	协和进水	协和出水	复兴进水	复兴出水	头遍洗涤 废水	三遍洗涤 废水
α-六六六	1.38	1.76	1.40	0.50	3.12	2.55
β-六六六	10.8	19.0	17.1	8.35	22.6	6.40
γ-六六六	3.09	4.71	3.31	1.43	1.79	2.14
δ-六六六	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	3.58	nd	9.82	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	6.99	2.46	nd	nd	nd	nd
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣOCPs	22.3	27.9	25.4	10.3	37.3	11.1

图 4-5 中表示了协和医院和复兴医院及其洗涤中心水样中有机氯农药的检出情况，从图中可以看出，协和医院和复兴医院及其洗涤中心的水样中均检出了六六六的三种异构体（α-六六六、β-六六六和 γ-六六六），没有检出 δ-六六六。个别

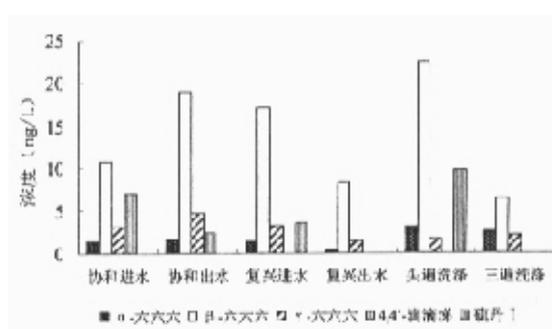


图4-5 医院及其洗涤中心水样分析结果

水样中检出了硫丹 I 和 4,4'-滴滴涕。从图中还可以看出, β -六六六的浓度明显高于其它异构体的浓度, 占总含量的 57.7%~82.1%, 平均值为 74.1%。 β -六六六的最高浓度出现在复兴医院洗涤中心的头遍洗涤废水中。医院洗涤中心承担着医院工服、病服、手术服、床单、被褥等的清洗工作, 清洗对象包括人体污渍、血渍、食物油渍、尿垢、粪便、药渍等各种污渍。在洗涤中心的头遍洗涤废水中检测到较高的六六六, 可能是由于洗涤过程中所使用的各种洗涤剂、消毒剂以及所清洗的可能含有六六六成分的物品引起的。

4.4 印钞废水污染状况分析

北京印钞厂的水样的分析结果见表 4-4。

名称	南总排口出水	东排口出水	擦板车间废水
α -六六六	0.59	4.79	nd
β -六六六	2.32	5.80	nd
γ -六六六	2.32	2.01	1.45
δ -六六六	nd	0.54	nd
七氯	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	4.04	10.6	1.88
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd
Σ OCPs	9.27	23.7	3.33

北京印钞厂位于北京市宣武区白纸坊，是中国印钞造币总公司所属大型骨干企业，中国现代化的印钞基地之一。该厂始建于1908年，先后参与了从第一套到第四套人民币的设计、印制生产工作，是中国第一家采用雕刻钢凹版工艺印钞企业和中国现代化的印钞基地之一。雕刻凹版印刷使图像层次丰富、色泽浓郁、立体感强，用手触摸有凹凸感。凹印机擦版废液是印钞厂的主要废水，具有色度深，碱性大，有机物含量高，生物降解难等特点，国外有少数国家采用超滤法处理回用印钞擦版液，北京印钞厂自1993年起也开始采用超滤法处理回用印钞擦版液。据统计，北京印钞厂每年用超滤法回用两台凹印机的擦版液，纯收入近40万元。

在北京印钞厂的水样中检出的有机氯农药包括六六六和4,4'-滴滴涕，其中六六六的浓度为0.54~5.80ng/L，4,4'-滴滴涕的浓度为1.88~10.6ng/L，图4-6中表示了北京印钞厂废水中

有机氯农药的检出情况。从图中可以看出，擦板液废水中检出的有机氯农药的种类和浓度均明显少于南排口出水和东排口出水，这表明工厂排出的废水中，除了有擦板液废水外，还有另外的废水汇入。

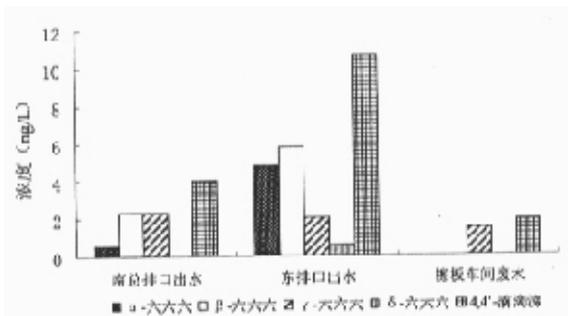


图4-6 北京印钞厂水样分析结果

4.5 城市污水污染状况分析

方庄污水处理厂、高碑店污水处理厂、清河污水处理厂和北小河污水处理厂的水样中仅检出了六六六类有机氯农药，浓度为1.01~69.6ng/L，其中β-六六六的浓度明显高于六六六的其他异构体的浓度，占六六六总量的45.1%~69.1%，平均值为60.7%，这是因为β-六六六的稳定性最强。分析结果

见表 4-5。

表 4-5 方庄污水处理厂、高碑店污水处理厂、
清河污水处理厂、北小河污水处理厂废水样品的分析结果 (ng/L)

名称	方进	方出	高进	高出	清进	清出	北进	北出
α -六六六	1.01	1.68	8.89	5.41	6.94	2.88	15.2	nd
β -六六六	6.14	11.0	69.6	45.2	39.4	7.90	65.8	7.48
γ -六六六	2.95	3.23	22.5	16.4	15.1	6.74	27.1	5.63
δ -六六六	nd	nd	6.25	3.67	nd	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	10.1	15.9	107.2	70.7	61.4	17.5	108.1	13.1

方庄污水处理厂位于北京南郊左安门外，东南三环以南，成寿寺路以东，在方庄小区的东南部，占地 4.92 公顷，服务面积 147.6 公顷，服务人口 10 万人，主要处理方庄住宅区的全部生活污水，日处理量 4 万立方米，污水处理工艺为传统活性污泥二级处理工艺。在方庄污水处理厂的初沉出水和二沉出水中均检出 α -六六六、 β -六六六和 γ -六六六三种有机氯农药。

高碑店污水处理厂是目前全国最大的城市污水处理厂，日处理能力达 100 万立方米，占北京市污水总量的 40%。该厂承担着北京市中心区及东部地区总计 9661 公顷流域范围内的污水收集与治理任务。污水厂占地 1120 亩，服务人口 240 万。采用传统活性污泥二级处理工艺：一级处理包括隔栅、泵房、曝气

沉砂池和矩形平流式沉淀池；二级处理采用空气曝气活性污泥法。该厂还有约 1 万立方米/日的深度处理设施，处理后的水用于厂内生产及绿化，不仅有效地节约了水资源，还为大规模的污水回用积累了有益的经验。在高碑店污水处理厂的初沉出水和二沉出水中均检出 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六和 δ -六六六四种有机氯农药，且浓度较高。

清河污水处理厂是北京市城市规划中拟建的 15 座污水处理厂中规模较大的一座，是治理北京市城区北部清河水污染的重大环保工程，承担着城市西北部地区，包括风景旅游区、科教文化区、中关村科技园区、清河工业区以及著名的西山、香山、颐和园、圆明园等在内总计 107 平方公里流域范围内的污水收集与治理任务，服务人口 81 万，厂区占地 23 公顷。清河污水处理位于清河北岸的清河镇马坊村，设计日处理能力 40 万立方米。目前已投入运营的一期工程日处理污水 20 万立方米，并增加了除磷功能。在清河污水处理厂的初沉出水和二沉出水中均检出 α -六六六、 β -六六六和 γ -六六六三种有机氯农药。

北小河污水处理厂位于北京北郊城乡结合部，占地 6 万平方米，流域面积 30 平方公里，服务人口 16 万，是亚运体育中心的配套工程。北小河污水处理厂是北京市第一座城市二级污水处理厂，日处理污水 4 万吨。主要处理亚运体育中心和辛店、北苑一带的工业废水及生活污水。在北小河污水处理厂的初沉出水和二沉出水中均检出 α -六六六、 β -六六六和 γ -六六六三种有机氯农药。

图 4-7 中表示出了四个污水处理厂中所检出的六六六各异构体的含量。从图中可以看出， α -六六六、 β -六六六和 γ -六六六在四个污水处理厂中均被检出，而 δ -

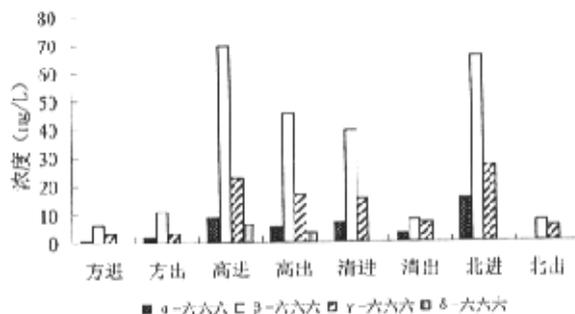


图4-7 污水处理厂水样分析结果

六六六只在高碑店污水处理厂的水样中有少量检出。四个污水处理厂中有机氯农药总含量顺序为：方庄污水处理厂 < 清河污水处理厂 < 北小河污水处理厂 < 高碑店污水处理厂。

从图中还可以看出，除了方庄污水处理厂的二沉出水中六六六浓度比初沉出水中略有升高外，其余三个污水处理厂中二沉出水中的六六六浓度均比初沉出水中浓度有明显的降低，这说明污水处理厂通过空气曝气活性污泥法，利用微生物的新陈代谢，能够使污水中的六六六类有机氯农药得到有效去除。

小结：在包括以上化工废水、冶金废水、医院及其洗涤中心废水、印钞废水和城市污水等五类典型污染点源在内的共 38 个工业废水和生活污水水样中，检出的有机氯农药包括： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I，检出浓度在 0.38~69.6ng/L 之间，低于《国家环境保护标准——地表水环境质量标准》中规定的标准^[45]。各种有机氯农药的浓度占总检出浓度的百分比由大到小分别为： β -六六六（45.1%）> γ -六六六（23.4%）> 4,4'-滴滴涕（19.7%）> α -六六六（8.37%）> δ -六六六（1.82%）> 硫丹 I（1.58%），可见，北京地区工业废水和生活污水中的主要有机氯农药污染残留为 β -六六六、 γ -六六六和 4,4'-滴滴涕。

第5章 地表水实验结果与讨论

北京地区主要有永定河、潮白河、拒马河、温榆河、沟河等五大河流水系，多发源于北部和西北部山区，由西北流向东南，途中经过北京市区。近年来，由于快速的城市化和工业化，导致全球气候恶化，生态环境受到严重破坏，这些水系也受到一定程度的污染。

5.1 各条河流水系中有机氯农药的污染状况分析

本论文中分析了包括永定河、妫水河、潮白河、温榆河、密云水库、京密引水渠、沟河、小中河、大石河、拒马河、小清河、凤河等共12个河流样点的32个地表水样品。表5-1、表5-2和表5-3中分别列出了以上这些河流地表水样品中有机氯农药的分析结果。

表5-1 永定河、潮白河、拒马河的分析结果

名称	永定河			潮白河			拒马河		
	上游	中游	下游	潮河	白河	潮白河	上游	中游	下游
α-六六六	0.31	nd	1.74	0.38	0.39	2.45	5.55	nd	5.31
β-六六六	nd	1.45	2.80	nd	0.98	2.16	1.15	1.04	nd
γ-六六六	0.69	3.17	1.81	1.36	1.26	3.94	1.71	2.99	1.98
δ-六六六	nd	nd	nd	nd	0.64	nd	nd	nd	nd
七氯	nd								
艾氏剂	nd								
七氯环氧	nd								
硫丹 I	nd								
4,4'-滴滴伊	nd								
狄氏剂	nd								
异狄氏剂	nd								
硫丹 II	nd								
4,4'-滴滴滴	nd								
异狄氏剂醛	nd								
4,4'-滴滴涕	6.71	7.97	20.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹硫酸酯	nd								
甲氧滴滴涕	nd								
Σ OCPs	7.71	12.6	27.0	1.74	3.27	8.55	8.41	4.03	7.29

表 5-2 温榆河、沟河、妫水河的分析结果

名称	温榆河			沟河			妫水河		
	上游	中游	下游	上游	中游	下游	上游	中游	下游
α -六六六	1.96	0.72	2.29	2.15	1.43	4.65	0.55	nd	1.04
β -六六六	3.32	1.93	6.56	3.14	1.28	7.24	0.72	0.54	1.19
γ -六六六	12.6	2.50	5.09	2.60	2.24	4.55	1.16	nd	1.50
δ -六六六	7.51	0.71	1.81	0.93	1.17	1.72	nd	nd	1.11
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	1.27	nd	nd	nd	nd	nd	1.41	2.46	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	77.9	6.71	14.9	nd	nd	nd	67.2	5.31	7.97
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	103.3	12.6	30.7	8.82	6.12	18.2	69.6	5.85	12.8

表 5-3 大石河、小清河、凤河的分析结果

名称	大石河			小清河			凤河		
	上游	中游	下游	上游	中游	下游	上游	中游	下游
α -六六六	nd	nd	1.93	nd	1.29	1.46	nd	nd	6.15
β -六六六	1.10	1.31	nd	nd	3.22	3.67	13.0	nd	8.43
γ -六六六	1.54	1.74	0.55	nd	2.99	2.41	8.25	nd	3.53
δ -六六六	nd	nd	3.18	nd	nd	1.01	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
七氯环氧	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 I	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴伊	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴滴	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19.0	nd
硫丹硫酸酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧滴滴涕	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	2.64	3.05	5.66	nd	7.5	8.55	21.3	nd	18.1

5.1.1 永定河流域的污染状况分析

永定河斜贯北京西南部，是最大的过境河流。它发源于山西朔县，流经内蒙、河北，入官厅水库进北京，经天津，最后汇入渤海，全长 650 公里，流域面积为 50830 平方公里。永定河在北京境内长达 170 余公里，流经门头沟、石景山、房山、大兴，并通过人工渠道进入北京城内，流域面积达 3170 平方公里，是对北京地区的生态环境有着极其重要影响的大河。图 5-1 中表示了永定河的污染状况。从图中可以看出，在永定河的上中下游均检出了一定浓度的六六六和 4,4'-滴滴涕。其中，六六六的残留水平较低，4,4'-滴滴涕的残留水平稍高，但均低于《中华人民共和国地表水环境质量标准》中规定的标准。从总体上看，永定河下游的有机氯农药残留水平略高于上游和中游。

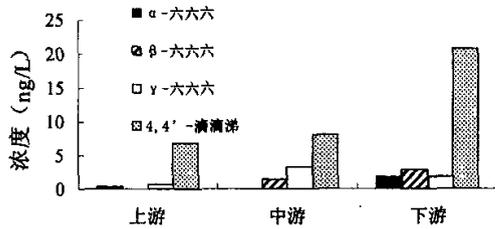


图5-1 永定河污染状况

5.1.2 潮白河流域的污染状况分析

潮白河是北京地区的第二条大河,其上游分为潮河、白河两支流。潮河位于北京东北，发源于河北丰宁县，经滦平县到古北口入北京市密云县，注入密云水库东北端；白河发源于河北省沽源县，经赤

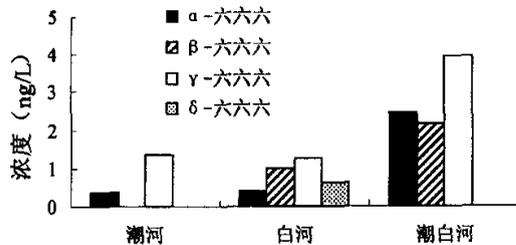


图5-2 潮白河污染状况

城县流入北京延庆县，再经怀柔县进入密云县，注入密云水库西北端。这两条河流交汇后，称为“潮白河”。潮白河在北京境内流域面积为 5400 多平方公里。图 5-2 中表示了潮白河的污染状况。从图中可以看出，在潮白河流域只检出了低浓度的六六六残留污染，表明潮白河水体所受到的机氯农药的污染程度较轻。

5.1.3 拒马河流域的污染状况分析

拒马河发源于河北省涞源县西北太行山麓，经房山县进入北京市，流经十渡风景区、张坊镇、南尚乐乡。在张坊镇张坊村分为南北两支。北支为北拒马河，南支为南拒马河，两支流在白沟村汇合流入大清河。北京市境内的干流长 61 公里，流域面积 433

平方公里。图 5-3 中表示了拒马河的污染状况。从图中可以看出，在拒马河流域只检出了低浓度的六六六残留污染，表明拒马河流域水质较好。

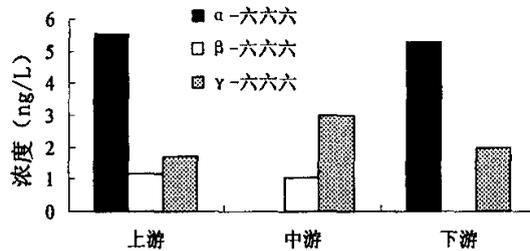


图5-3 拒马河污染状况

5.1.4 温榆河流域的污染状况分析

温榆河位于北京市东北部，发源于昌平区军都山麓，自西北而东南，流经昌平、顺义进入朝阳区，至通州汇入北运河，全长 47.5 公里，流域面积 2478 平方公里。图 5-4 中表示了温榆河的污染状况。从图中可以看出，温榆河流域水体中既检出了六六六，又检出了滴滴

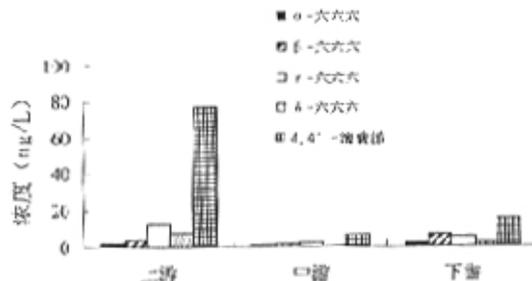


图5-4 温榆河污染状况

涕。其中，六六六的残留水平较低，滴滴涕在上游水体中的残留水平较高，考虑是否存在有新的滴滴涕污染排放源。

5.1.5 沟河流域的污染状况分析

沟河发源于河北省兴隆县，于偏桥子西北入北京市，西流至平谷县东折向南，在马坊乡东店村流出北京市进入河北省三河县，经宝坻流入蓟运河，至汉沽汇入渤海。全长 206 公里，流域面积 1712 平方公里。有支流错河、金鸡河、州河及还乡河。图 5-5 中

表示了沟河的污染状况。从图中可以看出，沟河上中下游水体中均检出了较低浓度的六六六和滴滴涕残留污染，并且下游水体中的残留水平略高于上游和中游水体。

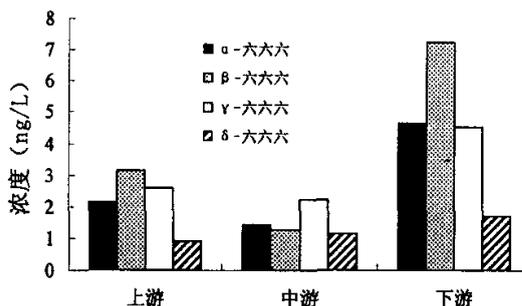


图5-5 沟河污染状况

5.1.6 妫水河流域的污染状况分析

妫水河在延庆县境内，属永定河系支流。发源于永宁乡上磨村的黄龙潭、黑龙潭，由东向西横贯延庆盆地，汇入官厅水库。主河道全长 18.5 公里，河宽约 11.6 米，多年

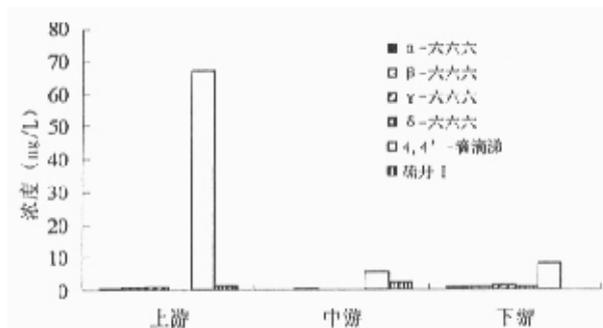


图5-6 妫水河污染状况

平均年径流量约 1.18 亿立方米。总流域面积 1073.6 平方公里，有支流 8 条。图 5-6 中表示了妫水河的污染状况。从图中可以看出，妫水河上中下游水体中均检出了六六六和滴滴涕残留污染，并在上游和中游水体中检出了低浓度的硫丹 I。妫水河水体中六六六的残留水平非常低，而滴滴涕在上游水体中的残留水平较高，考虑是否存在有新的滴滴涕污染排放源。

5.1.7 大石河流域的污染状况分析

大石河位于房山区境内，发源于房山区霞云岭乡堂上村，流经该区 9 个乡镇。全长 129 公里，流域面积 1280 平方公里，北京市境内全长 108 公里，境内流域面积 919 平方公里。其中山区流域面积占 70%。主要支流有周口店河、挟括河等。图 5-7 中表示了大石河的污染状况。从图中可以看出，大石河的上中下游水体中只检出了低浓度的六六六残留，可以认为大石河水体受到的有机氯农药的污染程度较轻。

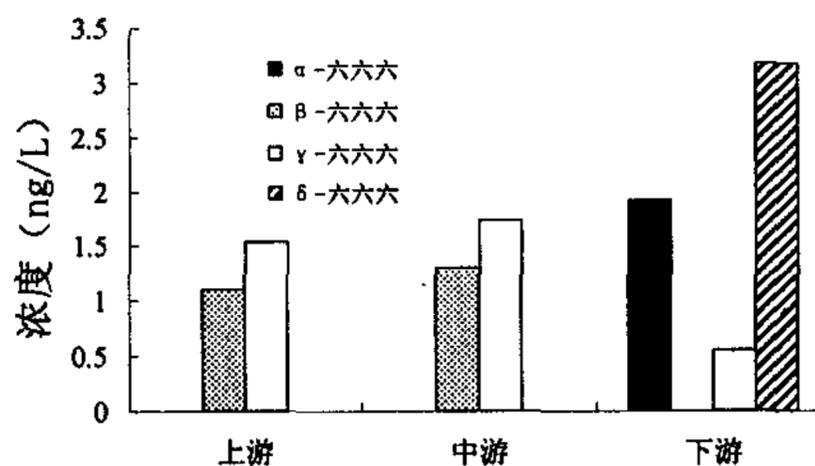


图5-7 大石河污染状况

5.1.8 小清河流域的污染状况分析

小清河发源于丰台区区长辛店镇羊圈头村，与永定河并行南流。流经丰台、房山两区的长阳、葫芦岱等 8 个乡镇，于房山区八间房附近出北京市流入河北省涿州市。北京

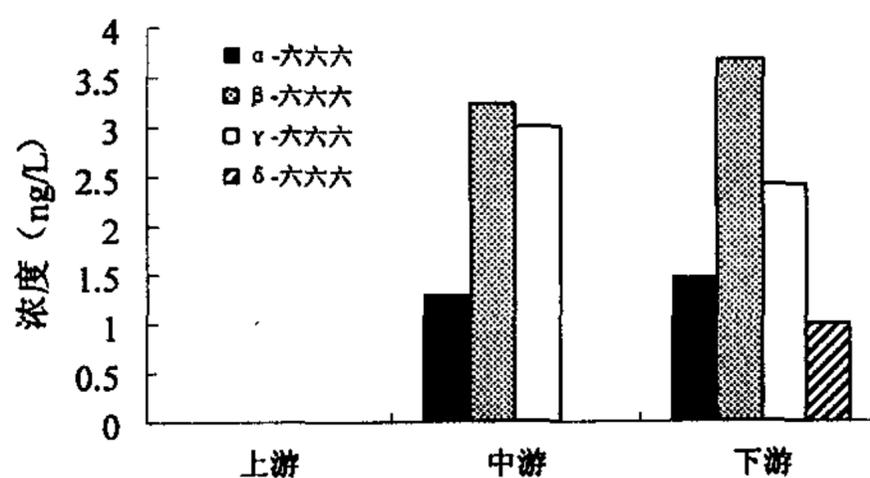


图5-8 小清河污染状况

市境内河长 30 公里，境内流域面积 327 平方公里。主要支流有九子河、哑叭河、刺猬河等。小清河为间歇性河流，历代都作为永定河的分洪道。图 5-8 中表示了小清河的污染状况。从图中可以看出，小清河上游水体中未检出有机氯农药残留，在中下游水体中检出了较低浓度的六六六残留污染。

5.1.9 凤河流域的污染状况分析

凤河起源于大兴县南红门，流经大兴县 5 个乡，至凤河营流入河北省安次县。全长 26.75 公里，流域面积 103.28 平方公里。支流有岔河、旱河、官沟、通大边沟。图 5-9 中表示了凤河的污染状况。

从图中可以看出，凤河中游水体中未检出有机氯农药残留，上游和下游水体中检出了较低浓度的六六六残留污染，且在下游水体中检出了较高浓度的滴滴涕。

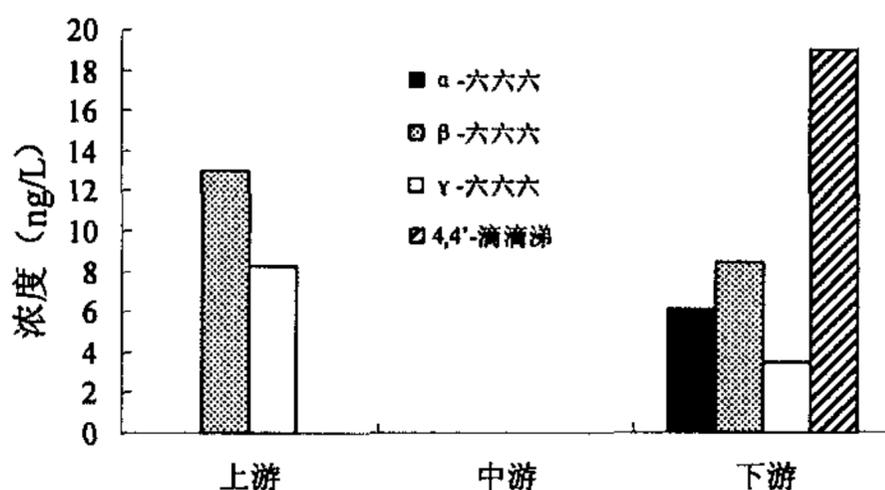


图5-9 凤河污染状况

5.1.10 京密引水渠的污染状况分析

图 5-10 中表示了京密引水渠的污染状况。从图中可以看出，京密引水渠的上中下游水体中均检出了六六六和滴滴涕残留污染，但浓度都较低，表

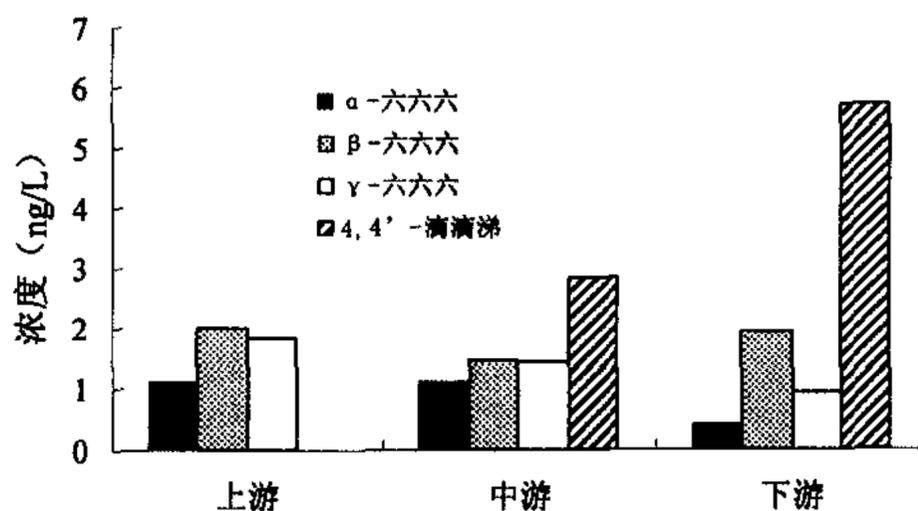


图5-10 京密引水渠污染状况

明京密引水渠受到的有机氯农药的污染程度较轻，水质较好。

5.1.11 密云水库和小中河的污染状况分析

小中河位于顺义县城西。纵贯县境南北，发源于怀柔县的孙家史山和顺义县的李家史山交界地区，流经顺义县 9 个乡，至小葛渠村南入通县境内，汇入温榆河。全长 39 公里，流域面积 135 平方公里。密云水库和小中河的水样中只检出了低浓度的六六六残留，但由于这两个流域都只各有一个采样点，其数据与结论并不一定具有代表性，还需留待以后进一步讨论。

5.2 北京地区地表水中有机氯农药可能的来源解析

六六六作为一种广谱农药曾在我国广泛使用，主要是用于农药生产，少量用于林业和疾病控制。农药原粉（工业六六六）中 α -六六六成分占绝大多数，其组成比例为： α ：65-70%， β ：5-6%， γ ：13%， δ ：6%，具有杀虫功效的单体是 γ 体，即林丹。六六六各异构体在水环境中的稳定性不同，导致所检出浓度也不同。一般认为，若样品中六六六的 α/γ 的比值在 4-7 之间，则源于工业品，若比值接近于 1，则说明环境中存在林丹的使用，若样品中 α/γ 比值增大，则说明样品中的六六六更可能来源于长距离大气传输。图 5-11 中给出了样品中所检出的六六六的组成特征。从 α/γ 比值看，其值范围在 0.16~3.51 之间，且多数样点小于 1，说明样品中的六六六主要来源于以往所使用有机氯农药的残留，并且没有新的污染输入来源。从图中可以看出，六六六各异构体组分含量特征为： β -六六六 $>$ γ -六六六 $>$ α -六六六 $>$ δ -六六六，这一结果与许多其他研究者的报道一致。这是由于 β -六六六的对称性强，化学性质和物理性质较其他异构体稳定，是环境中最稳定和最难降解的六六六异构体，其他异构体在环境中会转型为 β -六六六以达最稳定状态。

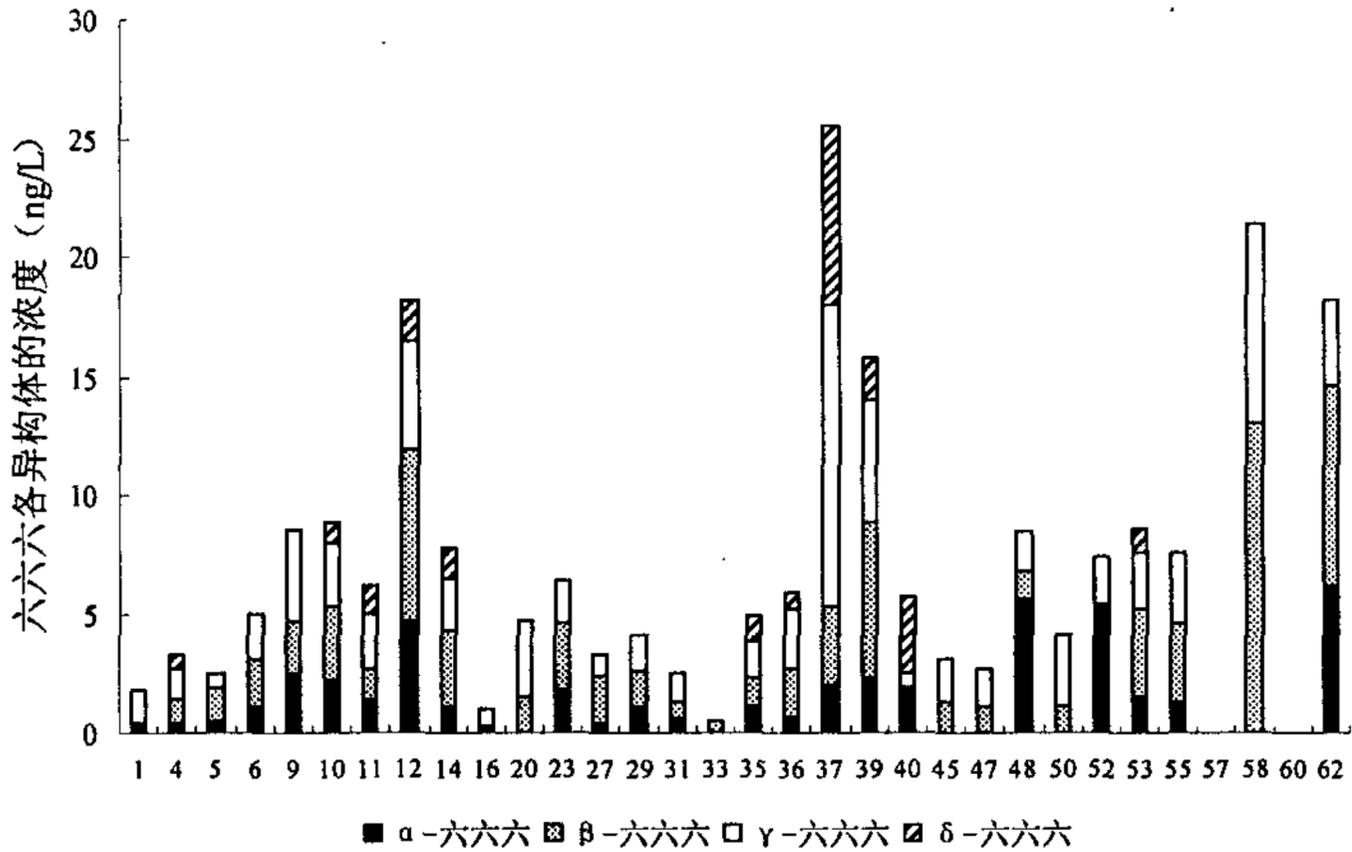


图5-11 地表水样品中六六六的组成特征

滴滴涕在我国也曾经大量使用过，该农药在环境中易降解成较母体化合物更稳定更难降解的滴滴伊和滴滴滴。在所采集的 32 个地表水样品中，有 12 个样点的水样中检出了滴滴涕，浓度在 2.85~77.9ng/L 之间，没有检出降解产物滴滴伊和滴滴滴，因此，可以推断所检出的滴滴涕残留主要是由于新的污染源的排放引起的。这 12 个采样点集中在永定河、妫水河和温榆河流域，图 5-12 中给出了检出滴滴涕的具体位置及其浓度。位于永定河上游的张家口宣化农药厂和怀来县沙城的长城化工厂仍旧在生产农药，其生产品种分别是阿特拉津和三氯杀螨醇。三氯杀螨醇是由滴滴涕原药生产的，产品中原料滴滴涕含量高达 3.54%-10.8%，因此三氯杀螨醇可能是造成环境中滴滴涕残留的新的污染来源。

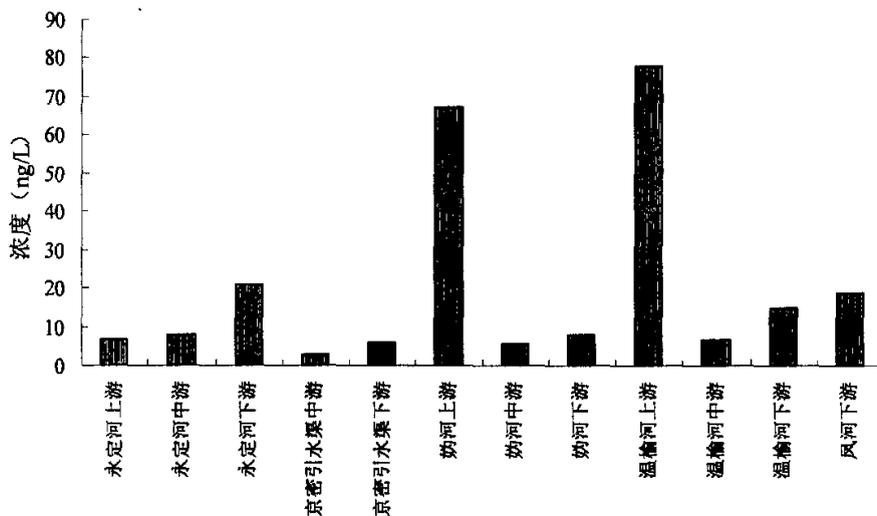


图5-12 地表水中检出滴滴涕的浓度

5.3 北京地区地表水中有机氯农药污染水平分析

地表水样品中检测到的六六六 ($\text{HCHs} = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH} + \delta\text{-HCH}$) 的总浓度为 $0.54\sim 25.4\text{ng/L}$, 平均值为 7.41ng/L , 占有机氯农药总含量的 47.3% , 滴滴涕的浓度为 $2.85\sim 77.9\text{ng/L}$, 平均值为 20.24ng/L , 占总含量的 51.6% 。国家环保局颁布的《国家环境保护标准——地表水环境质量标准》(GB3838-2002, 2002年6月1日实施)中规定了地表水中的滴滴涕和六六六的浓度应分别低于 0.001mg/L 和 0.005mg/L ^[45], 在所测定的32个样品中, 滴滴涕和六六六的检出浓度均未超过规定标准。美国环保局1999年颁布的国家推荐水质基准修正版中, 对4,4'-滴滴涕规定的短期浓度(CMC)和长期浓度(CCC)分别为 $1.1\mu\text{g/L}$ 和 $0.001\mu\text{g/L}$, 在有4,4'-滴滴涕检出的12个样品中, 检出浓度均超过长期浓度基准CCC值, 这点应加以重视。

与国内已经有的工作比较, 北京地区地表水中六六六(HCHs)的残留水平较大亚湾海域水体中的残留($35.5\sim 1228.6\text{ng/L}$)和九龙江口水体中的残留($0.58\sim 353.0\text{ng/L}$)低^[22,24], 而与长江南京段水体($9.07\sim 11.89\text{ng/L}$)和辽河中

下游水体 (7.59~30.82ng/L) 相似^[46, 47]。而滴滴涕的残留水平则高于辽河中下游水体 (2.60~6.27ng/L) 和长江南京段水体 (1.15~2.27ng/L), 低于大亚湾海域 (26.8~975.9ng/L), 而与九龙江口水体 (0.16~63.2ng/L) 相似。

5.4 北京地区地表水中有机氯农药污染分布特征

地表水样品中检测到的有机氯农药残留共六种, 包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I。利用 Surfer 软件和 Kriging 插值法绘制四种六六六的浓度等值线图, 如图 5-13 至 5-16 所示。图中区域内颜色的深浅程度代表不同的浓度分布。利用 MapInfo Professional 软件绘制 4,4'-滴滴涕和硫丹 I 的浓度梯度分布图, 如图 5-17 和 5-18 所示。图中大小不同的点代表相应的浓度梯度。



图5-13 α -HCH 的浓度等值线图



图5-14 β -HCH 的浓度等值线图



图5-15 γ -HCH 的浓度等值线图



图5-16 δ -HCH 的浓度等值线图

从图 5-13 至 5-16 中可以看出，四种六六六类有机氯农药在北京地区地表水体中分布的总体特征呈现明显的对角线分布，即从东北到西南的对角线以南区域六六六类有机氯农药的污染程度明显高于对角线以北区域，且六六六类有机氯农药残留污染最严重的区域集中在温榆河流域和永定河下游。

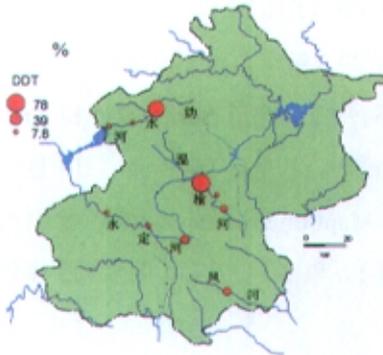


图 5-17 4,4'-滴滴涕的浓度梯度分布图

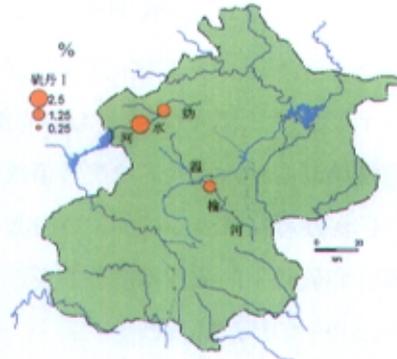


图 5-18 硫丹 I 的浓度梯度分布图

从图 5-17 中可以看出，4,4'-滴滴涕的残留污染主要集中在温榆河、妫水河和永定河流域。其中，温榆河上游和妫水河上游的污染残留比较严重。从图 5-18 中可以看出，硫丹 I 的残留污染集中在温榆河和妫水河流域，且污染水平较低。

5.5 北京地区废水和地表水中有机氯农药污染水平比较

在北京地区的 38 个废水样点和 32 个地表水样点中检出的有机氯农药的种类是一致的，它们分别是： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I。这六种有机氯农药在废水和地表水中的检出率如表 5-4 所示。其浓度平均值如图 5-19 所示。

表 5-4 所检出 6 种有机氯农药的检出率(%)

名称	废水中检出率	地表水中检出率	总检出率
α-六六六	63.2	75	68.6
β-六六六	60.5	81.2	70
γ-六六六	92.1	90.6	91.4
δ-六六六	15.8	34.4	24.3
4,4'-滴滴涕	47.4	37.5	42.9
硫丹 I	5.26	9.38	7.14

从表 5-4 中可以看出,这六种有机氯农药在废水和地表水中的检出率基本一致,表明有机氯农药虽已禁止使用多年,但北京地区的水环境中还普遍存在着有机氯农药的污染。从图 5-19 中的平均检出浓度来看,北京地区地表水中,除了 4,4'-滴滴涕的残留

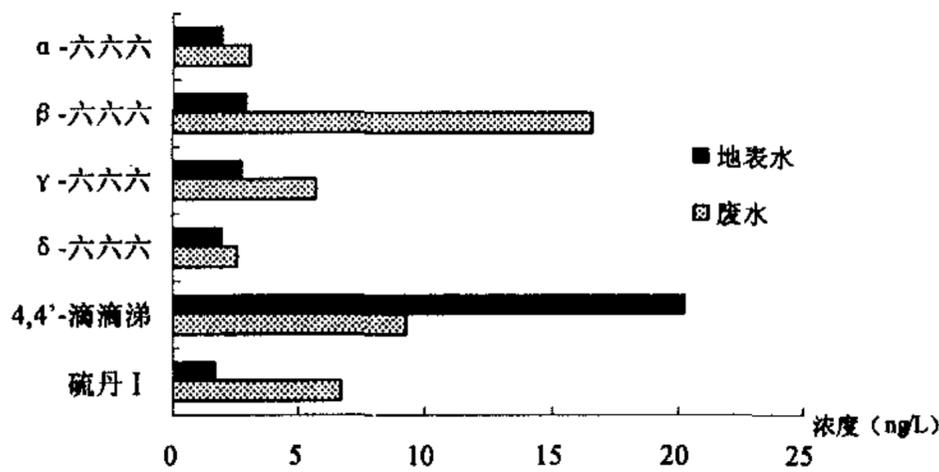


图5-19 废水与地表水中有机氯农药均值的比较

了 4,4'-滴滴涕的残留水平稍高于工业废水和生活污水外,其余五种有机氯农药在地表水中的残留水平均低于工业废水和城市污水。

小结:北京地区地表水体中检出的有机氯农药包括: α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I,检出浓度在 0.31~77.9ng/L 之间,低于《国家环境保护标准——地表水环境质量标准》中规定的标准。其中,六六六类有机氯农药在北京地区地表水体中分布的总体特征呈现明显的对角线分布,即从东北到西南的对角线以南区域的污染程度明显高于对角线以北区域。4,4'-滴滴涕的残留污染主要集中在温榆河、妫水河和永定河流域,并在妫水河上游和温榆河上游出现滴滴涕的最高浓度值,考虑在这两个区域存在滴滴涕的新的污染输入源。

结 论

本论文通过对北京地区典型污染源（包括工业废水和城市污水）以及几大主要河流水系地表水样品的系统采集，调查分析了其中主要的一类环境激素类物质——有机氯农药及其代谢产物。得到的主要结论如下：

1. 北京地区的工业废水和城市污水以及地表水中均存在 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、4,4'-滴滴涕和硫丹 I 这六种有机氯农药的污染。其在工业废水和生活污水中的检出浓度在 0.38~69.6ng/L 之间，在地表水中的检出浓度在 0.31~77.9ng/L 之间，均低于《国家环境保护标准——地表水环境质量标准》中规定的标准。

2. 在所分析的包括化工废水、焦化废水、医院洗涤废水、印钞废水和城市污水五类典型废水中，有机氯农药残留污染相对比较严重的是城市污水，这与城市污水处理厂的性质有很大的关系。从污水处理厂自身来分析，二沉出水中的六六六残留水平普遍低于初沉出水，说明污水处理厂通过空气曝气活性污泥法，利用微生物的新陈代谢，能够使污水中的六六六类有机氯农药得到有效去除。

3. 六六六类有机氯农药在北京地区地表水体中分布的总体特征呈现明显的对角线分布，即从东北到西南的对角线以南区域的污染程度明显高于对角线以北区域。4,4'-滴滴涕的残留污染主要集中在温榆河、妫水河和永定河流域。

4. 地表水样品中检测到的六六六残留的 α/γ 值在 0.16~3.51 之间，且多数样点的比值小于 1，说明样品中的六六六主要来源于以往所使用有机氯农药的残留，并且没有新的污染输入来源。

5. 地表水样品中仅检出了滴滴涕母体化合物，而没有检出降解产物滴滴伊和滴滴滴，由此可以推断有新的滴滴涕污染排放源。

6. 从所检出六种有机氯农药的检出率和平均检出浓度分析，北京地区工业

废水和生活污水中的主要有机氯农药污染残留为 β -六六六、 γ -六六六和 4,4'-滴滴涕。

综上所述，本论文认为北京地区应该优先控制的有机氯农药类污染物为六六六类和滴滴涕类有机氯农药。

参考文献

- 1 KAVELOCK R J. Research needs for risk assessment of health and environmental effects of endocrine disrupters: A report of the U.S EPA-sponsored workshop. *Environ Health Perspec.*1996,104: 715~740
- 2 朱心强. 外来雌激素及其对雄性生殖系统发育的影响. *国外医学, 卫生学分册.* 1995, 22(4): 212~215
- 3 CRISP T M. Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. 1997,US-EPA Report:EPA/630/R-96/012
- 4 江田汉, 杨晓明, 赖玉平. 环境激素问题浅析. *环境保护.* 2000, 5: 40~42
- 5 孔昌俊. 环境激素对人类健康的影响. *辽宁城乡环境科技.* 2000, 20(6): 1~4
- 6 PRUDENTE M S. Persistent organochlorine residues in human breast milk from Cambodia, India, Japan & the Philippines. *International conference on environmental threats to the health of children.* 2000,4
- 7 于慧芳. 婴儿自母乳中摄入有机氯农药量的估算. *卫生研究.* 2002, 31(1): 17~18
- 8 BRANDT I. Developmental and reproductive toxicity of persistent environmental pollutants. *Archives of toxicology.* 1998, 20 (1): 111~119
- 9 Gillesby BE and Zacharewski TR Exoestrogens: Mechanisms of action and strategies for identification and assessment. *Environmental toxicology and chemistry.* 1998,17(1): 3~14
- 10 SCOTT ALEX UK. Industry prepares for tough rules. *Chemical week.* 1998,160(2): 22
- 11 CSTE (Committee on toxicity, ecotoxicity and the environment), 1999. Opinion on human and wildlife health effects of endocrine disrupting chemicals, with

- emphasis on wildlife and on ecotoxicology test methods expressed at the 8th csteer plenary meeting, Brussels, 4 March 1999. DG XXIV, Consumer policy and consumer health protection
- 12 <http://www.cfsan.fda.gov/dms/cosphth.html>
 - 13 岳瑞生. 《关于就某些持久性有机污染物采取国际行动的斯德哥尔摩公约》及其谈判背景. 世界环境. 2001, 1: 24~28
 - 14 BOENKE A. Contribution of European research to endocrine disruptors. Analytical chemical acta. 2002, 473 : 161~165
 - 15 王建华, 徐强, 焦奎, 程刚, 蔬菜中有机氯农药残留的超临界流体提取和气相色谱法测定, 色谱, 1998, 16 (6): 506-507
 - 16 Ian J. Barnabas, John R. Dean, and Steven M. Hitchen, Susan P.Owen, Selective supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides and herbicides from aqueous samples, Journal of Chromatographic Science, 32(1994),547-551
 - 17 张立尖, 钮冰融. 吹扫捕集与色谱质谱联用测定水中挥发性有机物. 上海环境科学. 1998, 17(9): 40~42
 - 18 刘劲松, 傅军, 金旭忠. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物. 中国环境监测. 2000, 16(4): 18~22
 - 19 YOUNG M S, EARLY M F. A generic solid-phase extraction procedure for LC-MS and GC-MS determination of environmental endocrine disruptors at part-per trillion levels. Environ. Analysis. 2000, 3: 253~256
 - 20 张海霞, 朱彭龄. 固相萃取. 分析化学. 2000, 28(9): 1172~1180
 - 21 胡振元, 施梅儿. 痕量环境有机污染物分析中的样品前处理技术. 化学世界. 1999, (1): 563~567
 - 22 丘耀文, 周俊良, MASKAOUI K 等. 大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究. 海洋环境科学. 2002, 21(1): 46~51

- 23 张秀芳, 全燮, 陈景文等. 辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查. 中国环境科学. 2000, 20(1): 31~35
- 24 张祖麟, 陈伟琪, 哈里德等. 九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿. 环境科学. 2001, 22(3): 88~92
- 25 黄苏宁, 刘丽萍. 固相萃取与液液萃取在气相色谱法测定有机物六六六、滴滴涕的试验比较. 净水技术. 1999, 17(4): 26~28
- 26 VASSILAKIS I, TSIPI D, SCOULLOS M. Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection. Journal of Chromatography A. 1998, 823: 49~58
- 27 QUAYLE W C, JEPSON I, FOWLIS I A. Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography. Journal of Chromatography A. 1997, 773: 271~276
- 28 COLUME A, CARDENAS S, GALLEGO M, et al. Evaluation of an automated solid-phase extraction system for the enrichment of organochlorine pesticides from waters. Talanta. 2001, 54: 943~951
- 29 马梅, 王子健. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染. 环境化学. 2001, 20(3): 238~243
- 30 许士奋, 蒋新, 冯建昉等. 气相色谱法测定长江水体悬浮物和沉积物中有机氯农药的残留量. 环境科学学报. 2000, 20(4): 494~498
- 31 康跃惠, 盛国英, 傅家谟等. 珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药的垂直分布特征. 环境科学. 2001, 22(1): 81~85

- 32 方展强, 张润兴, 黄铭洪. 珠江河口区翡翠贻贝中有机氯农药和多氯联苯含量及分布. 环境科学学报. 2001, 21(1): 113~116
- 33 储少岗, 方精云, 贺奕等. 北极动物样品中有机污染物的测定. 环境科学学报. 1997, 17(2): 244~247
- 34 杨燕红, 盛国英, 傅家谟等. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机氯化化合物的初步分析. 环境科学学报. 1996, 16(1): 59~64
- 35 YAO Z W, JIANG G B, XU H Z. Distribution of organochlorine pesticides in seawater of the Bering and Chukchi Sea. Environmental Pollution. 2002, 116: 49~56
- 36 NTOW W J. Organochlorine pesticides in water, sediment, crops and human fluids in a farming community in Ghana. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 40: 557~563
- 37 KHIM J S, LEE K T, VILLENEUVE D L, et al. Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 40: 141~150
- 38 康跃惠. 官厅水库/永定河水系有毒有机污染物研究. 中国科学院生态环境研究中心. 博士后出站工作报告. 2002, 3: 34~35
- 39 MWEVURAA H, OTHMANB O C, MHEHEB G L. Organochlorine pesticide residues in sediments and biota from the coastal area of Dar es Salaam city, Tanzania. Marine Pollution Bulletin. 2002, 45 :262~267
- 40 TUINSTRA L G, ROOS A H, GRIEPINK B, et al. Certification of an animal feed reference material for the organochlorine pesticide contents: BCR CRM 115. Fresenius J Anal Chem. 1997, 357: 1035~1041
- 41 KLEMENSA J A, WIELANDA M L, FLANAGINA V J, et al. A cross-taxa survey of organochlorine pesticide contamination in a Costa Rican wildland.

- Environmental Pollution. 2003, 122: 245~251
- 42 LIE E, BERNHOFT A, RIGET F, et al. Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*. 2003, 306:159~170
- 43 Method 508-Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector.
- 44 Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial waste water. Method 608-organochlorine pesticides and PCBs
- 45 中华人民共和国国家标准——地表水环境质量标准 (GB3838-2002), 2002年4月28日发布, 2002年6月1日实施
- 46 蒋新, 许士奋, MARTENS D 等. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物. *中国环境科学*. 2000, 20(3): 193~197
- 47 张秀芳, 董晓丽. 辽河中下游水体中有机氯农药的残留调查. *大连轻工业学院学报*. 2002, 21(2): 102~104

缩略词表

环境激素: ECD;	有机氯农药: OCPs;	
多氯联苯: PCBs;	多氯有机物: PCOCs;	
多氯二苯并二恶英: PCDDs;	多氯二苯并呋喃: PCDFs;	
经济合作与开发组织: OECD;	美国环境保护局: USEPA;	
美国疾病防治中心: CDC;	世界野生动物基金会: WWF;	
联合国协同化学品安全国际规划署:	美国化学文摘社: CAS;	
IPCS;		
固相萃取: SPE;	自动固相萃取: ASPEC;	
气相色谱—电子捕获检测器: GC-ECD;	气相色谱—质谱检测器: GC-MS;	
分析方法最低检测限: MDL;	平均值: Mean;	
标准偏差: Stdev;	相对标准偏差: RSD;	
回收率指示物: S.S.;	内标化合物: I.S.;	
有机氯农药:		
α -六六六: α -HCH;	β -六六六: β -HCH;	γ -六六六: γ -HCH;
δ -六六六: δ -HCH;	艾氏剂: Aldrin;	甲氧滴滴涕: Methoxychlor
4,4'-滴滴滴: p,p'-DDD;	4,4'-滴滴伊: p,p'-DDE;	4,4'-滴滴涕: p,p'-DDT;
异狄氏剂: Endrin;	硫丹 I: Endosulfan I;	硫丹 II: Endosulfan II;
七氯: Heptachlor;	狄氏剂: Dieldrin;	异狄氏剂醛: Endrin aldehyde;
硫丹硫酸酯: Endosulfan sulfate;		七氯环氧: Heptachlor epoxide;
五氯硝基苯: PCNB;	十氯联苯: PCB209;	2,4,5,6-四氯间二甲苯: TMX;
毒杀芬: Toxaphene;	林丹: lindan;	氯丹: chlordane.

附录 I 美国环保署 (USEPA) 优先控制污染物

1.金属 和无机 物	Metals and inorganic	二氯甲烷	Dichloromethane	7 苯酚和苯甲酚类	Phenols and Cresols
锑	Antimony	三氯甲烷	Trichloromethane	苯酚	Phenol
砷	Arsenic	氯乙烷	Chloroethane	2-氯苯酚	2-Chlorophenol
铍	Beryllium	1,1-, 1,2-二氯乙烷	1,1-, 1,2-Dichloroethane	2,4-二氯苯酚	2,4-dichlorophenol
镉	Cadmium	1,1,1-,1,1,2-三氯乙烷	1,1,1-, 1,1,2-Trichloroethane	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol
铬	Chromium	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	五氯苯酚	Pentachlorophenol
铜	Copper	六氯乙烷	Hexachloroethane	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol
铅	Lead	氯乙烯	Chloroethene	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol
汞	Mercury	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	2, 4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol
镍	Nickel	1,2-反-二氯乙烯	1,2-Trans-Dichloroethene	4,6-二硝基对甲酚	4,6-Dinitro-p-Cresol
硒	Selenium	三氯乙烯	Trichloroethene	2, 4-二甲基苯酚	2,4-dimethylphenol
银	Silver	四氯乙烯	Tetrachloroethene	对-氯-间甲基苯酚	p-Chloro-m-cresol
铊	Thallium	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	8. 酞酸酯类	Phthalate esters
锌	Zinc	1,3-二氯丙烯,	1,3-Dichloropropene	二甲酯、二乙酯、二丁酯、二辛酯	Dimethyl,Diethyl,Di-n-butyl,Di-octyl phthalate
石棉	Asbestos	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	2-乙基己酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate

美国环保署 (USEPA) 优先控制污染物 (续 1)

氰化物类	Cyanides	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadi	酞酸丁基苯基酯	Butyl benzyl phthalate
2. 农药类	Pesticides	溴甲烷	Bromomethane	9. 多环芳烃	Polycyclic aromatics
六氯环己烷(α、β、δ-)	Hexachlorocyclohexane	二氯一溴甲烷	Bromedichloromethane	茈	Acenaphthylene
γ-六六六(林丹)	Lindene	一氯二溴甲烷	Dibromochloromethane	二氢茈	Acenaphthene
滴滴涕	DDT	三溴甲烷	Tribromomethane	萘	Naphthalene
滴滴伊	DDE	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	蒽	Anthracene
滴滴滴	DDD	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	菲	Phenanthrene
艾氏剂	Aldrin	5. 醚类	Ethers	芴	Fluorene
狄氏剂	Dieldrin	双-(氯甲基)醚	Bis(chloromethyl)ether	屈	Chrysene
异狄氏剂和异狄氏剂醛	Endrin and endrin aldehyde	双-(2-氯乙基)醚	Bis(2-chloroethyl)ether	萤蒽	Fluoranthene
氯丹	Chlordane	双-(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloroisopropyl) ether	芘	Pyrene
硫丹和硫丹硫酸盐	Endosulfan and endosulfan sulfate	2-氯乙基-乙烯基醚	2-chloroethyl vinyl ether	苯并(a)蒽	Benzo(a)anthracene
七氯	Heptachlor	4-氯苯基苯基醚	4-chlorophenyl phenyl ether	苯并(b)萤蒽	Benzo(b)fluoranthene
七氯环氧化物	Heptachlor epoxide	双-(2-氯乙氧基)甲烷	Bis(2-chloroethoxy) methane	苯并(k)萤蒽	Benzo(k)fluoranthene

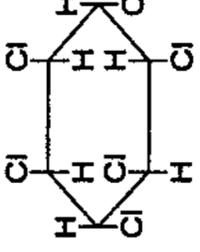
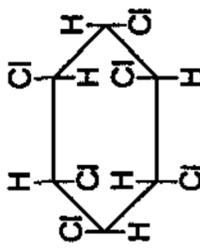
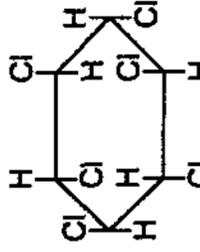
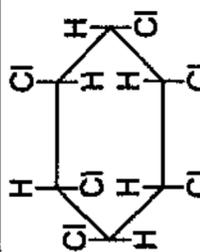
美国环保署 (USEPA) 优先控制污染物 (续 2)

毒杀芬	Toxaphene	4-溴苯基-苯基 醚	4-Bromophenyl phenyl ethane	苯并 (a) 芘	Benzo(a)pyrene
异佛乐 酮	Isophrone	6.单环芳烃类	Monocyclic aromatics	苯并(ghi)	Benzo(ghi)perylene
四氯二 苯并二 恶英	TCDD	2,4-二硝基甲苯 2,6-二硝基甲苯	2,4-Ditrioluene 2,6-Ditrioluene	二苯并 (a,h) 蒽	Dibenzo(a,h)anthracene
丙烯醛	Acrolein	硝基苯	Nitrobenzene	茚并(1,2,3-cd)	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
3.多氯 联苯类 化合物	PCBs and related com-pounds	1,2-二氯苯 1,3-二氯苯 1,4-二氯苯	1,2-Dichloroben zene 1,3-Dichloroben zene 1,4-Dichloroben zene	10. 亚硝胺和其它 化合物	Nitrosamines and miscellaneous com-pounds
PCB 1016、 1221、 1232、 1242、 1248、 1254、 1260	6 PCB Aroclors	苯 甲苯 乙苯	Benzene Toluene Ethylbenzene	二甲基亚硝胺 二苯基亚硝胺 二丙基亚硝胺	Dimethyl nitrosamines Diphenyl nitrosamines Dipropyl nitrosamines
2-氯萘	2-chlorona-pht halen	氯苯	Chlorobenzene	1, 2-二苯基肼	1,2-diphenylhydr azine
4.卤代 烃类	Halogenated aliphatics	六氯苯	Hexachlorobenz ene	联苯胺 3, 3-二氯联苯胺	Benzidine 1,2-Diphenylhyd razine
氯甲烷	Chloromethan e	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorob enzene	丙烯腈	Acrylonitrile

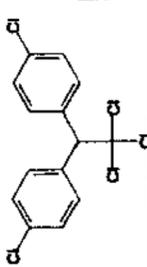
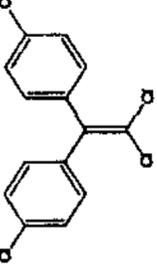
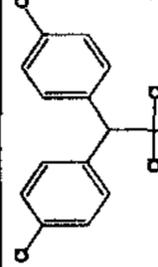
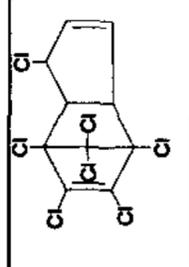
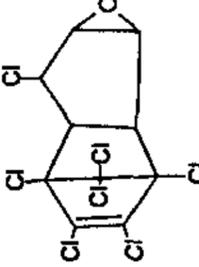
附录 II 中国环境优先控制污染物“黑名单”

二氯甲烷	Dichloromethane	三氯乙烷	Trichloroethane	四氯化碳	Carbontetrachloride
1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane
1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	三氯乙烯	Trichloroethene	四氯乙烯	Tetrachloroethene
三溴甲烷	Tribromomethane	苯	Benzene	甲苯	Toluene
乙苯	Ethylbenzene	邻二甲苯	o-Xylene	间二甲苯	m-Xylene
对二甲苯	p-Xylene	氯苯	Chlorobenzene	邻二氯苯	o-Dichlorobenzene
对二氯苯	p-Dichlorobenzene	六氯苯	Hexachlorobenzene	多氯联苯	PCBs
苯酚	Phenol	间甲基苯酚	m-cresol	2,4-二氯苯酚	2,4-dichlorophenol
2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	五氯苯酚	Pentachlorophenol	对硝基苯酚	p-Nitrophenol
硝基苯	Nitrobenzene	对硝基甲苯	p-Nitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene
三硝基甲苯	Trinitrotoluene	对硝基氯苯	p-Nitrochlorobenzene	2,4-二硝基氯苯	2,4-Dinitrochlorobenzene
苯胺	Aniline	二硝基苯胺	Dinitroaniline	对硝基胺	p-Nitroaniline
2,6-二氯硝基苯	2,6-Dichloro-1-nitroaniline	萘	Naphthalene	萤蒽	Fluoranthene
苯并(b)萤蒽	Benzo(b)fluoranthene	苯并(k)萤蒽	Benzo(k)fluoranthene	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene
茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	苯并(ghi)芘	Benzo(ghi)perylene	酞酸二甲酯	Di-methyl phthalate
酞酸二丁酯	Di-n-butylphthalate	酞酸二辛酯	Di-octyl phthalate	六六六	Hexachlorocyclohexane
滴滴涕	DDT	滴滴畏	DDV	乐果	Dimethoate
对硫磷	Parathion	甲基对硫磷	Parathion-methyl	除草醚	Nitrofen
敌百虫	Trichlorfon	丙烯腈	Acrylonitrile	N-亚硝基二甲胺	N-nitrosodimethylamine
N-亚硝基二丙胺	N-nitrosodipropylamine				

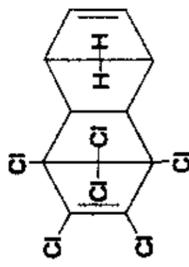
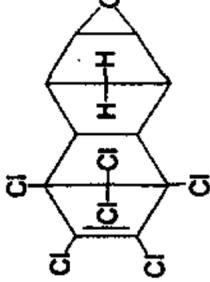
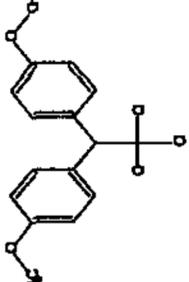
附录III 17种有机氯农药及其降解产物的概况

名称 CAS编号	化学式	摩尔质量 (g/mol)	结构式	用途	危害
α-六六六 319-84-6	$C_6H_6Cl_6$	290.83		高残留性有机氯广谱杀虫剂，兼有胃毒、触杀和熏蒸三种作用，效力强而持久，属高残留农药品种。用以防治蝗虫、稻螟虫、小麦吸浆虫等农业害虫和蚊、蝇、臭虫等卫生害虫。	残留污染严重，易蓄积在人体肝脏、脂肪或乳汁中，能诱导肝细胞微粒体氧化酶及致畸、致癌作用，高毒。在很低浓度下即可破坏人的精子。
β-六六六 319-85-7	$C_6H_6Cl_6$	290.83			
γ-六六六 58-89-9	$C_6H_6Cl_6$	290.83			
δ-六六六 319-86-8	$C_6H_6Cl_6$	290.83			

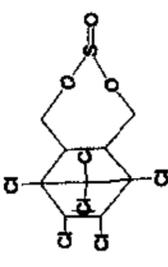
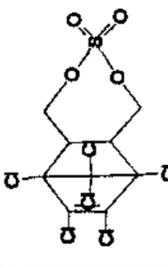
17种有机氯农药及其降解产物的概况(续1)

名称 CAS 编号	化学式	摩尔质量 (g/mol)	结构式	用途	危害
4,4'-滴滴涕 50-29-3	$C_{14}H_9Cl_5$	354.49		广谱高残留性有机氯杀虫剂。用于防治水稻、棉花、玉米、麦类上的部分害虫及卫生害虫。	
4,4'-滴滴伊 72-55-9	$C_{14}H_8Cl_4$	318.04			影响人的肝脏、致癌、有毒，能阻断雄性激素。具有雌激素作用。
4,4'-滴滴滴 72-54-8	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320.04		4,4'-滴滴涕的降解产物。	
七氯 76-44-8	$C_{10}H_5Cl_7$	373.32		有机氯杀虫剂。主要用于防治蝼蛄、蛴螬、金钟虫等地下害虫和白蚁，也可防治棉铃虫、玉米螟及蝗虫等。	剧毒，可影响人的生殖器官、肝脏、致癌。
环氧七氯 1024-57-3	$C_{10}H_5Cl_7O$	389.32			

17种有机氯农药及其降解产物的概况(续2)

名称 CAS编号	化学式	摩尔质量 (g/mol)	结构式	用途	危害
艾氏剂 309-00-2	$C_{12}H_8Cl_6$	364.91		有机氯杀虫剂。主要用于防治蚊 蚋等地下害虫。	可引起人肝功能障碍、致癌。
狄氏剂 60-57-1	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.91		残留期长的广谱性有机氯杀虫 剂。主要用于防治地下害虫和部 分棉花害虫。	可引起人肝功能障碍、致癌。 高毒, 具有雌激素作用。
异狄氏剂 72-20-8	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.91	狄氏剂的立体异 构物	残留期较长的有机氯杀虫剂。主 要用于防治棉花害虫、水稻害虫、 甘蔗害虫、鼠类。	可妨碍人发育、影响神经系 统, 致癌。
异狄氏剂醛 7421-93-4	—	—	异狄氏剂的降解 产物		
甲氧滴滴涕 72-43-5	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345.65		有机氯杀虫剂, 具有触杀和胃毒 作用, 主要用与防治大田作物、 果树、蔬菜、卫生害虫及家畜体 外寄生虫。残效期较长。	可致白血病。具有雌激素作 用。

17种有机氯农药及其降解产物的概况(续3)

名称 CAS 编号	化学式	摩尔质量 (g/mol)	结构式	用途	危害
硫丹 I 959-98-8	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.93		有机氯杀虫剂, 主要用来防止马铃薯甲虫、棉铃虫、玉米穗虫以及烟草和蔬菜害虫等。	毒性较强, 对生殖系统有恶性影响。
			硫丹 I 的异构体		
硫丹 II 33213-65-9	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.93			
硫丹硫酸酯 1031-07-8	$C_9H_6Cl_6O_4S$	422.93		硫丹的同系物。	

附录IV 论文中附表

- 表 1-1 世界野生动物基金会 (WWF) 提出的环境内分泌干扰物分类表
- 表 1-2 几种主要有机氯农药在全球的使用量
- 表 1-3 我国有机氯农药使用情况
- 表 2-1 几种经典前处理方法的原理及适用范围
- 表 3-1 工业废水和生活污水样品采集信息
- 表 3-2 地表水样品采集信息
- 表 3-3 有机氯农药分析的加标回收率实验结果和方法检测限实验结果
- 表 3-4 样品数量不同时的 t 值
- 表 4-1 北京化工四厂、东方化工厂及燕山石化废水样品的分析结果
- 表 4-2 首都钢铁公司废水样品的分析结果
- 表 4-3 协和医院、复兴医院及其洗涤中心废水样品的分析结果
- 表 4-4 北京印钞厂废水样品的分析结果
- 表 4-5 方庄污水处理厂、高碑店污水处理厂、清河污水处理厂、北小河污水处理厂废水样品的分析结果
- 表 5-1 永定河、潮白河、拒马河的分析结果
- 表 5-2 温榆河、沟河、妫水河的分析结果
- 表 5-3 大石河、小清河、凤河的分析结果
- 表 5-4 17 种有机氯农药的检出率

附录 V 论文中附图

图 3-1 北京市工业废水和生活污水采样站位分布图

图 3-2 北京市河流地表水系采样站位分布图

图 3-3 OASIS[®] HLB 固相萃取柱填料的结构

图 3-4 有机氯农药混标的气相色谱图 (GC-ECD)

图 3-5 北京印钞厂东排口水样 (工 20#) 的气相色谱图 (GC-ECD)

图 3-6 农 39#样品的气相色谱图 (GC-ECD)

图 4-1 化工四厂水样分析结果

图 4-2 东方化工厂水样分析结果

图 4-3 燕山石化水样分析结果

图 4-4 首钢水样分析结果

图 4-5 医院及其洗涤中心水样分析结果

图 4-6 北京印钞厂水样分析结果

图 4-7 污水处理厂水样分析结果

图 5-1 永定河污染状况

图 5-2 潮白河污染状况

图 5-3 拒马河污染状况

图 5-4 温榆河污染状况

图 5-5 沟河污染状况

图 5-6 妫水河污染状况

图 5-7 大石河污染状况

图 5-8 小清河污染状况

图 5-9 凤河污染状况

图 5-10 京密引水渠污染状况

图 5-11 地表水样品中六六六的组成特征

图 5-12 地表水中检出滴滴涕的浓度

图 5-13 α -六六六的浓度等值线图

图 5-14 β -六六六的浓度等值线图

图 5-13 γ -六六六的浓度等值线图

图 5-13 δ -六六六的浓度等值线图

图 5-17 4,4'-滴滴涕的浓度梯度分布图

图 5-18 硫丹 I 的浓度梯度分布图

图 5-19 废水与地表水中有机氯农药均值的比较

攻读硕士学位期间所发表的学术论文

- 1 柳丽丽, 陈莎, 任仁. 有机氯农药的固相萃取前处理技术和分析方法. 北京工业大学学报. 2003, 29(1):68~72.
- 2 柳丽丽, 王子健, 任仁, 付强, 刘励超. 城市污水处理厂不同工艺段中有机氯农药残留分析. 环境污染防治技术与设备. (已接收)
- 3 Yiping Xu, Lili Liu, Zijian Wang. Development and application of triolein-embedded cellulose acetate membrane (TECAM) extraction for monitoring organochlorinated pesticides (OCPs) in wastewaters. Prepared for Analytical Chemistry (to be submitted).

致 谢

本论文是在我的导师任仁教授和王子健研究员的精心指导下完成的，首先向两位恩师致以我最真诚的谢意和最崇高的敬意！

三年来，任老师在学习和生活各个方面给予我慈父般的关怀和照顾，让我这个远在异乡求学的学子感受到了家的温馨。他鼓励和帮助我克服工作中的一系列困难，在论文的研究方向和实验设计上给予精心的指导。他渊博的知识，兢兢业业的敬业精神以及平易近人的优秀品质，不断地激励我前进，使我终生受益。

生态中心的王子健研究员是我论文的第二导师，他在百忙之中对我工作和生活诸多方面都给予了悉心的指导和关心。王老师在科研上严谨的治学态度，广博的学识，孜孜不倦的敬业精神，给我做出了榜样，时刻令我敬佩。同时，他幽默风趣的谈吐，独特巧妙的学术眼光，民主开明的学术思想，经常在我茫然无措时，给我指点迷津，颇有“听君一席话，胜读十年书”的感觉。

在三年的硕士学习期间，北京工业大学的钟儒刚老师，陈莎老师，王小逸老师，张淑芬老师，钱英老师，武少华老师，王桂华老师，生态中心的王春霞老师，马梅老师，以及中国农业大学的李国学老师，钱传范老师都给予了我无私的帮助和教诲，他们在科研上精益求精的态度和忘我的工作精神将激励我在今后的工作中不断奋进，在工作完成之际，向他们表示衷心的感谢和崇高的敬意！

实验期间，许宜平耐心细致地与我讨论实验方案，解决实验中遇到的问题，黄清辉博士热心地为我的论文做出有益的技术性指导和帮助，陈明师弟为我顺利完成实验，毫无怨言地贡献着自己的一份力量，李剑师妹无私地给我提供生活上的方便，黄胜彪，马陶武，查金苗，王东红，陈颖，高继军，饶凯峰，林兴桃，刘操等诸位师兄师姐和同仁都给予了我无私的帮助和支持。我很庆幸能

生活在这样一个充满关爱和奋发向上的集体里，向他们表示最诚挚的谢意！

本论文得到了安捷伦实验室的大力支持，还得到了高碑店污水处理厂的付强工程师和北小河污水处理厂的刘励超工程师的大力协助，在此一并表示我诚挚的谢意！

衷心感谢我的家人和朋友，感谢他们多年来对我的支持和鼓励。

向所有给予过我帮助和支持的人们表示衷心的感谢！